



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 17 607 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 12 P 7/62**  
C 07 C 69/24  
C 11 C 3/10

②① Aktenzeichen: 102 17 607.8  
②② Anmeldetag: 19. 4. 2002  
④③ Offenlegungstag: 31. 10. 2002

**DE 102 17 607 A 1**

③⑩ Unionspriorität:  
90109573 20. 04. 2001 TW

⑦① Anmelder:  
Wu, Wen-Teng, Hsinchu, TW

⑦④ Vertreter:  
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
80538 München

⑦② Erfinder:  
Wu, Wen-Teng, Hsinchu, TW; Chen, Jech-Wei,  
Hsinchu, TW

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Niedrigalkylfettsäureestern und insbesondere von Biodiesel

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der Aktivität einer immobilisierten Lipase und auf ein Verfahren zur Regenerierung einer deaktivierten immobilisierten Lipase, wobei ein Alkohol, der nicht weniger als 3 Kohlenstoffatome aufweist, zum Aufquellen und/oder Reinigen der immobilisierten Lipase verwendet wird. Die immobilisierte Lipase ist insbesondere verwendbar in einem Verfahren zur Herstellung von Biodiesel durch Umesterung von Triglyceriden mit einem niederen Alkohol.

**DE 102 17 607 A 1**

## Beschreibung

## Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 [0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Verbesserung der Aktivität einer immobilisierten Lipase und zur Regenerierung einer deaktivierten immobilisierten Lipase, wobei die immobilisierte Lipase insbesondere verwendbar ist in einem Verfahren zur Herstellung von Biodiesel durch Umesterung von Triglyceriden mit einem niederen Alkohol.

10

## Hintergrund der Erfindung

- [0002] In vielen Ländern, beispielsweise in Europa, USA und Japan und dgl., werden starke Basen als Katalysator in industriellen Verfahren zur Herstellung von Biodiesel verwendet, beispielsweise in dem US-Patent Nr. 5 354 878. Diese industriellen Verfahren (starke Basen-Verfahren) haben einen Produktionsumfang von mehreren Hunderttausend Tonnen. Dennoch leidet dieses starke Basen-Verfahren unter einigen schwerwiegenden Mängeln. So können beispielsweise in dem starke-Basen-Verfahren die erhaltenen Öle und Fette, die einen höheren Gehalt an Verunreinigungen aufweisen, nicht leicht gehandhabt werden. Die darin beschriebenen Verunreinigungen sind hauptsächlich Feuchtigkeit und freie Fettsäuren, die üblicherweise in ausgelassenen (ausgeschmolzenen) Feedstock-Ölen, ausgelassenen tierischen Fetten und ausgelassenen Ölen und ausgelassenen Fetten, wie sie bei der Raffinierung von Feedstock-Ölen gebildet werden, enthalten sind. Das Vorliegen dieser Verunreinigungen bewirkt, dass in einem starke Base-Verfahren viele unerwünschte Nebenprodukte (z. B. Seife) entstehen, wodurch die Ausbeute an Biodiesel verringert wird und die Reinigung des Biodiesel-Produkts erschwert wird. Deshalb werden in nahezu allen kommerziellen starke Basen-Verfahren zur Herstellung von Biodiesel reine pflanzliche Öle als Ausgangsmaterial verwendet.

- [0003] Derzeit gibt es zwei Hauptschwierigkeiten bei der Verwendung von Lipase zur Herstellung von Biodiesel. Die erste Schwierigkeit besteht darin, dass die Aktivität der Lipase verhältnismäßig gering ist. Nach einem Artikel von Watanabe et al. ["Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase" in "JAOCS", Band 77, Seiten 355-360, 2000] sind bis zur Beendigung der Reaktion bei dem Lipase-Verfahren 36 h erforderlich, was signifikant länger ist als die eine Stunde, die bei dem starke Basen-Verfahren erforderlich ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass der Preis für die Lipase viel höher ist als der Preis für das in dem starke Basen-Verfahren verwendete Natriumhydroxid (NaOH). Wenn nicht eine immobilisierte Lipase mit einer verbesserten Aktivität verwendet wird und die Aktivität der immobilisierten Lipase nach mehrmaligem Recyclisieren nicht aufrechterhalten werden kann, kann ein Lipase-Verfahren mit dem starke Basen-Verfahren in bezug auf die Herstellungskosten nur schwer konkurrieren.

- [0004] Unglücklicherweise besteht die Gefahr, dass die immobilisierte Lipase durch einen niederen Alkohol vergiftet wird und dass die deaktivierte immobilisierte Lipase nicht so wirksam regeneriert werden kann, dass die zurückgewonnene Aktivität vergleichbar mit derjenigen der ursprünglichen immobilisierten Lipase ist. Deshalb sind bei der Entwicklung eines wirtschaftlich durchführbaren immobilisierten Lipase-Verfahrens oder gar bei dem Ersatz des konventionellen starke Basen-Verfahrens durch dieses die Gesichtspunkte, wie die Aktivität und die Gebrauchsdauer einer immobilisierten Lipase verbessert werden können und wie eine immobilisierte Lipase, die teilweise oder vollständig deaktiviert worden ist, wirksam regeneriert werden kann, sehr wichtig geworden.

- [0005] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu finden, das für die Verbesserung der Aktivität einer immobilisierten Lipase geeignet ist. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Regenerieren einer immobilisierten Lipase, die eine verminderte Aktivität aufweist, anzugeben. Noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Niedrigalkylfettsäureesters, insbesondere von Biodiesel, durch Umesterung oder Veresterung eines Fettsäurechlorids bzw. einer freien Fettsäure mit einem niederen Alkohol unter Verwendung einer vorbehandelten oder regenerierten immobilisierten Lipase als Katalysator zur Verfügung zu stellen.

## Zusammenfassung der Erfindung

50

- [0006] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung nehmen an, dass die Abnahme der Aktivität bei der Umesterung eines Fettsäureglycerids mit einem niederen Alkohol hauptsächlich durch physikalische Faktoren verursacht wird, nämlich die Nicht-Mischbarkeit zwischen Methanol oder Ethanol und Fettsäureglyceriden. Infolgedessen wird dann, wenn Methanol oder Ethanol in den Hohlräumen einer immobilisierten Lipase absorbiert wird, der Eintritt des Fettsäureglycerids in die Hohlräume blockiert, wodurch der Ablauf der Reaktion gestoppt wird. Die Erfinder haben auch festgestellt, dass Methanol von der immobilisierten Lipase leichter absorbiert wird als ein Öl.

- [0007] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung beschreiben zum ersten Mal ein ideales Lösungsmittel zum Waschen einer deaktivierten immobilisierten Lipase. Dieses Lösungsmittel muss für die Lipase unschädlich sein und eine gute Löslichkeit für Öl, Fett, Feuchtigkeit und Methanol oder Ethanol aufweisen. Beispielsweise kann mit einem Alkohol mit drei oder mehr als drei Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit Isopropanol, 2-Butanol und tert-Butanol, eine deaktivierte immobilisierte Lipase wirksam regeneriert werden. Die Erfinder haben auch gefunden, dass die Aktivität einer immobilisierten Lipase signifikant erhöht werden kann, wenn ein solches ideales Lösungsmittel zur Durchführung einer Immersions-Vorbehandlung bei einer immobilisierten Lipase verwendet wird.

- [0008] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Aktivität einer im Handel erhältlichen immobilisierten Lipase Novozyme 435 auf das 8- bis 10fache erhöht, verglichen mit einer solchen, die keiner Vorbehandlung unterzogen worden ist, und ein deaktiviertes Novozyme 435 kann erfolgreich regeneriert werden bis zu einem Aktivitätswert, der dem Wert vor der Vergiftung entspricht.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0009]** Fig. 1 zeigt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit einer bekannten Umesterungs-Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener linearer Alkohole, wobei ein Quadrat für Methanol, ein Kreis für Ethanol, ein Dreieck für n-Propanol und ein umgekehrtes Dreieck für 1-Butanol stehen;

**[0010]** Fig. 2 zeigt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit einer bekannten Umesterungs-Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener verzweigter Alkohole, wobei ein Quadrat für Isopropanol, ein Dreieck für 2-Butanol und ein Kreis für Isobutanol stehen;

**[0011]** Fig. 3 zeigt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit einer Umesterungs-Reaktion in Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration, wobei ein schwarzes Quadrat für eine immobilisierte Lipase steht, die mit Isopropanol erfindungsgemäß vorbehandelt worden ist, ein nicht ausgefülltes Quadrat für eine bekannte Vorbehandlung mit Sojabohnenöl steht, ein Dreieck für eine erfindungsgemäße Vorbehandlung mit 2-Butanol steht und eine Raute für eine erfindungsgemäße Vorbehandlung mit tert-Butanol steht;

**[0012]** Fig. 4 zeigt die anfänglichen Umesterungs-Reaktionsgeschwindigkeiten von regenerierten immobilisierten Lipasen bei der optimalen Methanol-Konzentration durch Waschen mit Sojabohnenöl (schwarze Quadrate) oder durch einmaliges Waschen (Dreieck) oder zweimaliges Waschen (nicht ausgefüllter Kreis) mit Isopropanol gemäß der vorliegenden Erfindung, wobei die Versuchsnummern 1 bis 8 auf der Abszisse jeweils das Molverhältnis von Öl zu Methanol (8 : 1; 5 : 1; 3 : 1; 3 : 2; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2 bzw. 1 : 3) bei den Umesterungs-Reaktionen, bei denen immobilisierte Lipasen deaktiviert wurden, angeben.

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylesters einer Fettsäure durch Umesterung oder Veresterung eines Fettsäureglycerids bzw. einer freien Fettsäure mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Katalyse der Umesterung oder Veresterung eine vorbehandelte immobilisierte Lipase verwendet wird, wobei die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt worden ist durch Eintauchen einer immobilisierten Lipase in einen Alkohol mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von nicht weniger als 3 für eine Zeitspanne von vorzugsweise 0,5 bis 48 h, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 h.

**[0014]** Vorzugsweise weist der Alkohol mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von nicht weniger als 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 oder 4 Kohlenstoffatome auf, wie z. B. 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol oder tert-Butanol.

**[0015]** Die vorbehandelte immobilisierte Lipase wird vorzugsweise hergestellt, indem man die immobilisierte Lipase, nachdem diese aus dem Alkohol mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von nicht weniger als 3 entfernt worden ist, weitere 0,5 bis 48 h lang in ein pflanzliches Öl eintaucht.

**[0016]** Vorzugsweise ist die immobilisierte Lipase auf einem porösen Träger immobilisiert.

**[0017]** Vorzugsweise handelt es sich bei der immobilisierten Lipase um eine solche aus Pseudomonas oder Candida.

**[0018]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die immobilisierte Lipase frisch oder deaktiviert sein.

**[0019]** Für den Fall, dass die immobilisierte Lipase eine deaktivierte immobilisierte Lipase ist, wird die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt durch Waschen der deaktivierten immobilisierten Lipase mit dem Alkohol, der eine Anzahl der Kohlenstoffatome von nicht weniger als 3 aufweist. Vorzugsweise wird die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt durch weiteres Eintauchen der deaktivierten immobilisierten Lipase für 0,5 bis 48 h in ein pflanzliches Öl nach dem Waschen der deaktivierten immobilisierten Lipase mit dem Alkohol, der nicht weniger als 3 Kohlenstoffatome aufweist.

**[0020]** Vorzugsweise wird der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester hergestellt durch Umesterung des Fettsäureglycerids mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol. Bei dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester handelt es sich besonders bevorzugt um den Methylester und der Methylester wird hergestellt durch Umesterung eines Öls oder Fettes, das ein Triglycerid umfasst, z. B. eines pflanzlichen Öls, mit Methanol.

**[0021]** Der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester wird vorzugsweise hergestellt durch Umesterung des Fettsäureglycerids mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol bzw. durch Veresterung der freien Fettsäure mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester um den Methylester und der Methylester wird hergestellt durch Umesterung eines Öls oder eines Fettes, das ein Glycerid umfasst, bzw. durch Veresterung einer freien Fettsäure mit Methanol, wobei es sich bei dem Öl oder dem Fett um ein pflanzliches Öl, ein tierisches Fett, ein recycliertes ausgelassenes Feedstock-Öl oder ein ausgelassenes Öl oder Fett, das bei der Raffinierung von Feedstock-Ölen gebildet wird, handeln kann.

**[0022]** Die erfindungsgemäß verwendbare immobilisierte Lipase unterliegt keiner speziellen Beschränkung und dabei kann es sich um solche handeln, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, beispielsweise aus US-A 4 798 793; 4 940 845; 5 156 963; 5 342 768; 5 776 741 und WO-89/01032.

**[0023]** Die Umesterungs-Reaktion oder Veresterungs-Reaktion eines Fettsäureglycerids bzw. einer freien Fettsäure mit einem niederen Alkohol, die durch eine immobilisierte Lipase katalysiert wird, zur Herstellung von Niedrigalkyl-Fettsäureestern einschließlich Biodiesel, ist dem Fachmann auf diesem Gebiet bereits bekannt und kein Hauptmerkmal der vorliegenden Erfindung. Deshalb werden diese Reaktionen hier nicht näher beschrieben. Erfindungsgemäß sind die bevorzugten Bedingungen für die Umesterungsreaktion bzw. die Veresterungsreaktion eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und 80°C und ein Molverhältnis von Fettsäureglycerid bzw. freier Fettsäure zu dem niederen Alkohol von mehr als 1 : 1, vorzugsweise von etwa 3 : 1.

**[0024]** Erfindungsgemäß wurde zuerst der Einfluss verschiedener Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutylalkohol und tert-Butanol, auf die Aktivität einer immobilisierten Lipase untersucht. Es wurde eine festgelegte Menge eines pflanzlichen Öls (5,7 g Sojabohnenöl von der Firma Taiwan Sugar Corp.) mit einem Alkohol in unterschiedlichen Molverhältnissen (Öl : Alkohol = 8 : 1; 5 : 1; 3 : 1; 3 : 2; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2; 1 : 3) gemischt und dann wurden 5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Öls) einer immobilisierten Lipase (Novozyme 435, hergestellt von

- der Firma Novo Nordisk Co., Dänemark) zugegeben, wobei die Lipase vorher 24 h lang in Öl eingetaucht worden war. Die Reaktion wurde in einem verschlossenen Reagenzglas in einer Inkubationskammer bei 30°C bei einer Schüttelrate von 200 UpM 5 min lang durchgeführt. Nach der Reaktion wurde die Probe durch HPLC analysiert zur Bestimmung der Gehalte an Biodiesel und nicht-umgesetztem Öl. Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der immobilisierten Lipase wurde als Index für ihre Aktivität errechnet. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Alle linearen niederen Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol) sind bemerkenswert giftig für die immobilisierte Lipase in unterschiedlicher Stärke, wie Fig. 1 zeigt. Die Stärke der Vergiftung ist umgekehrt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome des linearen niederen Alkohols. Ein Alkohol mit einer höheren Anzahl der Kohlenstoffatome ist weniger giftig für die immobilisierte Lipase.
- 10 [0025] Die Fig. 2 zeigt die Stärke der Vergiftung einer immobilisierten Lipase durch verzweigte Alkohole. Aus der Fig. 2 ist zu ersehen, dass die Stärke der Vergiftung durch einen verzweigten Alkohol niedriger ist als diejenige durch einen linearen Alkohol. Insbesondere sind die Kurven für Isopropanol und 2-Butanol nahezu horizontal, d. h. Isopropanol und 2-Butanol weisen keine offensichtliche Toxizität auf. Außerdem kann tert-Butanol unabhängig von seiner Konzentration keine Bindung gegenüber Fettsäureglyceriden ausbilden in Gegenwart der immobilisierten Lipase Novozyme 435 mit einer Umwandlung von Null.
- 15 [0026] In den oben genannten Versuchen wurden zwei wichtige Merkmale gefunden. Erstens erfuhren dann, wenn Novozyme 435 durch Methanol oder Ethanol vergiftet wurde, die Teilchen des Novozyme 435 eine beträchtliche Veränderung ihres Aussehens und ihre ursprünglich transparente goldene Farbe änderte sich in eine opake graue Farbe, begleitet von einem Aufquellen und Zusammenbacken der Teilchen. Zweitens wiesen Methanol und Ethanol eine schlechte Mischbarkeit mit einem pflanzlichen Öl auf. Wenn mehr als 1/9 der theoretischen Molmenge eines niederen Alkohols (Methanol oder Ethanol) dem Öl zugesetzt wurde (Alkohol : Öl > 1 : 3), ging die resultierende Mischung in einen Emulsionszustand über. Die Konzentration des niederen Alkohols, bei der der Emulsionszustand auftrat, war nahezu gleich der Konzentration, die eine Vergiftung der immobilisierten Lipase hervorrief. Ein höherer Alkohol wies eine bessere Mischbarkeit mit einem Öl auf. Ein Alkohol mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen, die 3 überstieg, war mit einem pflanzlichen Öl vollständig mischbar, mindestens bei einer Konzentration unterhalb des für die Umesterung eines Triglycerids erforderlichen theoretischen Molverhältnisses (Alkohol : Öl ≤ 3 : 1).
- 20 [0027] Auf der Basis der beiden oben genannten Merkmale wurden Isopropanol und 2-Butanol, die keine offensichtliche Toxizität für das Novozyme 435 aufwiesen, und tert-Butanol, das gegenüber dem Fettsäureglycerid inert war, zur Durchführung einer Immersions-Vorbehandlung des Novozyme 435 in den folgenden Beispielen verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Immersions-Vorbehandlung nicht nur ungiftig für die immobilisierte Lipase ist, sondern unter bestimmten Umständen auch die Beständigkeit der immobilisierten Lipasen gegen Vergiftung durch Methanol und Ethanol verbessert. Außerdem kann durch Verwendung von Isopropanol zum Waschen eines deaktivierten Novozyms 435 auch die Aktivität von deaktiviertem Novozyme 435 zurückgewonnen werden.

#### 35 Beispiel 1

##### Einfluss einer Vorbehandlung auf die Aktivität der immobilisierten Lipase

- [0028] 0,3 g der immobilisierten Lipase Novozyme 435 (gekauft von der Firma Novo Nordisk Co., Dänemark) wurden in ein Reagenzglas gegeben und verschlossen und dann in unterschiedliche Lösungsmittel (Sojabohnenöl, Biodiesel, Isopropanol, 2-Butanol, tert.-Butanol und n-Hexan) eingetaucht, um die Lipase-Teilchen aufquellen zu lassen, oder, als Kontrolle, nicht eingetaucht. Die Eintauch-Bedingungen waren wie in der Tabelle 1 angegeben.
- 40 [0029] Jede der eingetauchten Lipasen und die Kontrolllipase wurden mit 5,7 g Sojabohnenöl und 0,26 ml Methanol versetzt zur Durchführung der Reaktion in einer Inkubationskammer bei 30°C unter Schütteln mit 200 UpM für 30 min. Nach Beendigung der Reaktion wurden 0,1 g der Probe entnommen und mit 10 ml n-Hexan verdünnt und dann durch HPLC analysiert, wobei die Gehalte an Methylester und nicht-umgesetztem Öl erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.
- 45 [0030] Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, dass die Vorbehandlung für die immobilisierte Lipase sehr wichtig ist. Wenn die Lipase in einen nicht-toxischen Alkohol (Isopropanol, 2-Butanol, tert.-Butanol) eingetaucht wird, beträgt die Ausbeute an Methylester etwa das 7fache derjenigen einer immobilisierten Lipase, die nicht vorbehandelt worden ist. Das Eintauchen in einen nicht-toxischen Alkohol ergibt einen besseren Effekt als das Eintauchen in Biodiesel, wobei die Aktivität der mit dem erstgenannten vorbehandelten immobilisierten Lipase um 40% höher ist als bei der Vorbehandlung mit letzterem. Wenn n-Hexan für die Eintauch-Vorbehandlung verwendet wird, liegt die Aktivität der vorbehandelten immobilisierten Lipase nahe bei derjenigen einer immobilisierten Lipase, die nicht vorbehandelt worden ist. Dies zeigt, dass n-Hexan eine hohe Toxizität für Novozyme 435 aufweist. Wenn eine immobilisierte Lipase erfindungsgemäß vorbehandelt worden ist, steigt nicht nur signifikant die anfängliche Aktivität der vorbehandelten immobilisierten Lipase, sondern es weist auch die behandelte Lipase eine hohe Beständigkeit gegen die Toxizität von Methanol auf, wie das folgende Beispiel zeigt.

60

65

Tabelle 1

Effekt

Einfluss der Vorbehandlung auf die Reaktionsaktivität

5

Art der Vorbehandlung	Ausbeute an Methylester (%)
-	2,5
Öl 4 h	8,6
Öl über Nacht	10,0
Biodiesel 0,5 h + Öl 4 h	4,1
Biodiesel 1,0 h + Öl 4 h	9,5
Biodiesel 1,5 h + Öl 4 h	8,9
Biodiesel 2,0 h + Öl 4 g	9,1
Biodiesel 1,0 h + Öl über Nacht	11,1
Hexan 1.0 h + Öl über Nacht	3,5
Isopropanol 1,0 h + Öl 1,0 h	16,8
2-Butanol 1,0 h + Öl 1,0 h	17,6
tert-Butanol 1,0 h + Öl 1,0 h	17,3

10

15

20

25

30

35

## Beispiel 2

Vergiftung von vorbehandelter immobilisierter Lipase mit Methanol in unterschiedlichen Konzentrationen

[0031] Novozyme 435, das getrennt mit drei unterschiedlichen nicht-toxischen Alkoholen und einem pflanzlichen Öl vorbehandelt worden war, wurde mit 5,7 g eines pflanzlichen Öls (Sojabohnenöl der Firma Taiwan Sugar Corp.) und Methanol in einem unterschiedlichen Molverhältnis (Öl : Methanol = 8 : 1; 5 : 1; 3 : 1; 3 : 2; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2; 1 : 3) versetzt und die Reaktion wurde in einer Inkubationskammer bei 30°C 5 min lang unter Schütteln mit 200 UpM durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 0,1 g der Probe entnommen und mit 10 ml n-Hexan verdünnt und dann durch HPLC analysiert, wobei die Gehalte an Methylester und nicht-umgesetztem Öl erhalten wurden. Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der immobilisierten Lipase wurde dann als Index der Aktivität der immobilisierten Lipase errechnet. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 dargestellt.

[0032] Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit der mit einem nicht-toxischen Alkohol vorbehandelten immobilisierten Lipase ist beträchtlich höher als diejenige der nur in ein pflanzliches Öl eingetauchten immobilisierten Lipase, wenn die Methanol-Konzentration zunimmt, wie in Fig. 3 dargestellt. Durch das Eintauchen in einen nicht-toxischen Alkohol wird tatsächlich die Beständigkeit der immobilisierten Lipase gegenüber Methanol verbessert, wobei Isopropanol und 2-Butanol einen besseren Effekt aufweisen.

## Beispiel 3

Regenerierung der Aktivität der immobilisierten Lipase, die mit Methanol in unterschiedlicher Konzentration vergiftet worden ist

[0033] Novozyme 435, das durch Eintauchen für 1 h in Biodiesel, Waschen mit Sojabohnenöl und anschließendes Eintauchen über Nacht in Sojabohnenöl vorbehandelt worden war, wurde mit einer festgelegten Menge Öl (Sojabohnenöl der Firma Taiwan Sugar Corp.) versetzt und dann mit verschiedenen Mengen Methanol in unterschiedlichen Reagenzgläsern versetzt. Die Methanol-Konzentration in den Reagenzgläsern stieg in bezug auf das Molverhältnis von Öl : Methanol gleichmäßig an: Molverhältnis Öl : Methanol = 8 : 1; 5 : 1; 3 : 1; 3 : 2; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2; 1 : 3, wobei diesen Molverhältnissen die entsprechenden Versuchsnummern 1 bis 8 zugeteilt wurden. Die resultierenden Mischungen wurden nach dem Verschließen der Reagenzgläser geschüttelt, um die Lipasen teilweise oder vollständig zu deaktivieren. Die deaktivierten Lipasen wurden den nachfolgenden Wascharbeitsgängen unterzogen, um festzustellen, ob die Aktivität wieder hergestellt werden konnte.

[0034] Wascharbeitsgang 1: dreimaliges Waschen mit Sojabohnenöl und Eintauchen in Sojabohnenöl in einer Inkuba-

tionskammer über Nacht bei 30°C.

[0035] Wascharbeitsgang 2: dreimaliges Waschen mit Isopropanol, Auswaschen von Isopropanol mit Sojabohnenöl und Eintauchen in Sojabohnenöl in einer Inkubationskammer über Nacht bei 30°C.

5 [0036] Wascharbeitsgang 3: Durchführung nach Durchführung des Wascharbeitsganges 2, Deaktivieren der Lipase in der Reaktion bei einer optimalen Methanol-Konzentration und anschließende erneute Durchführung des Wascharbeitsganges 2 mit der deaktivierten Lipase.

[0037] Dann wurden die Aktivitäten der Lipasen, nachdem diese den Wascharbeitsgängen unterworfen worden waren, bewertet durch Wiederholung der Verfahren des Beispiels 2, jedoch mit der Ausnahme, dass eine optimale Methanol-Konzentration verwendet wurde (Öl : Methanol = 3 : 1). Die Ergebnisse sind in der Fig. 4 dargestellt.

10 [0038] Wie in der Fig. 4 gezeigt, verschwinden die Aktivitäten der Lipasen, nachdem sie dem Wascharbeitsgang 1 unterzogen worden sind (Waschen mit Sojabohnenöl) nahezu vollständig für deaktivierte Lipasen in den Versuchen Nr. 6 bis 8, in denen die Anzahl der zugegebenen Mole an Methanol diejenige an Sojabohnenöl übersteigt, d. h. bei den schwarzen Quadraten der Versuchs-Nummern 6, 7 und 8. Nachdem sie mit Isopropanol (dem Wascharbeitsgang 2) gewaschen worden sind, nehmen die Aktivitäten der regenerierten immobilisierten Lipasen in den Versuchen Nr. 6 und 15 Nr. 7 signifikant zu bis zu dem Wert vor der Vergiftung. Dies zeigt, dass durch das Waschen mit einem nicht-toxischen Alkohol eine deaktivierte Lipase wirksam regeneriert werden kann. Obgleich die Rückgewinnung der Aktivität der regenerierten Lipase durch den Wascharbeitsgang 2 bei dem Versuch Nr. 8 nicht zufriedenstellend ist, zeigen die Daten, dass bei den Lipasen, nachdem sie dem Wascharbeitsgang 3 (zweimaliges Waschen mit Isopropanol) unterzogen worden sind, die Aktivität der Lipase wieder ansteigt. Dies zeigt, dass das Waschen mit Isopropanol einen positiven Effekt auf 20 die Rückgewinnung der Aktivität hat. Die Optimierung der Waschdauer und der Waschtemperatur sollte zu einer weiteren Erhöhung der Aktivität der Lipase führen. Außer Isopropanol haben auch die anderen erfindungsgemäßen Versuche gezeigt, dass 2-Butanol und tert.-Butanol ebenfalls die gleiche Wirkung auf die Regenerierung einer deaktivierten immobilisierten Lipase haben.

25 [0039] Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf spezifische Einzelheiten bestimmter Ausführungsformen derselben näher beschrieben, der Bereich der Erfindung ist jedoch keineswegs auf diese Details beschränkt und der Bereich der Erfindung ergibt sich ausschließlich aus den nachstehenden Patentansprüchen. Unter Berücksichtigung der vorstehenden Angaben sind innerhalb des Rahmens der Erfindung viele Modifikationen und Abänderungen möglich.

30

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylesters einer Fettsäure durch Umesterung oder Veresterung eines Fettsäureglycerids bzw. einer Fettsäure mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine vorbehandelte immobilisierte Lipase verwendet wird für die Katalyse der Umesterung oder Veresterung, wobei die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt worden ist durch Eintauchen einer immobilisierten Lipase für eine bestimmte Zeitspanne in einen Alkohol, der nicht weniger als 3 Kohlenstoffatome aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Alkohol mit nicht weniger als 3 Kohlenstoffatomen 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Alkohol mit nicht weniger als 3 Kohlenstoffatomen 3 oder 4 Kohlenstoffatome aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Alkohol mit nicht weniger als 3 Kohlenstoffatomen 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zeitspanne 0,5 bis 48 h beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Zeitspanne 0,5 bis 1,5 h beträgt.
- 45 7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt worden ist durch weiteres Eintauchen der immobilisierten Lipase in ein pflanzliches Öl für 0,5 bis 48 h, nachdem die immobilisierte Lipase aus dem Alkohol mit nicht weniger als 3 Kohlenstoffatomen entfernt worden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die immobilisierte Lipase auf einem porösen Träger immobilisiert ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die immobilisierte Lipase aus Pseudomonas oder Candida stammt.
- 50 10. Verfahren nach Anspruch 1, worin die immobilisierte Lipase eine frische oder deaktivierte Lipase ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die immobilisierte Lipase eine deaktivierte immobilisierte Lipase ist und die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt worden ist durch Waschen der deaktivierten immobilisierten Lipase mit dem Alkohol, der nicht weniger als 3 Kohlenstoffatome aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die vorbehandelte immobilisierte Lipase hergestellt worden ist durch weiteres Eintauchen der deaktivierten immobilisierten Lipase in ein pflanzliches Öl für 0,5 bis 48 h nach dem Waschen der deaktivierten immobilisierten Lipase mit dem Alkohol, der nicht weniger als 3 Kohlenstoffatome aufweist.
- 55 13. Verfahren nach Anspruch 1, worin der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester hergestellt wird durch Umesterung des Fettsäureglycerids mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester ein Methylester ist und der Methylester hergestellt wird durch Umesterung eines Öls oder eines Fettes, das ein Triglycerid umfasst, mit Methanol.
- 60 15. Verfahren nach Anspruch 14, worin das Öl oder Fett ein pflanzliches Öl ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, worin der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester hergestellt wird durch Umesterung des Fettsäureglycerids mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol und durch Veresterung der freien Fettsäure mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol.
17. Verfahren nach Anspruch 16, worin der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylester ein Methylester ist und der Methylester hergestellt wird durch Umesterung oder Veresterung eines Öls oder Fettes, das ein Glycerid umfasst, bzw. einer freien Fettsäure mit Methanol.
- 65 18. Verfahren nach Anspruch 17, worin Öl oder Fett ein pflanzliches Öl, ein tierisches Fett, ein recycliertes ausgelassenes Feedstock-Öl oder ein ausgelassenes Öl oder Fett ist, das während der Raffinierung von Feedstock-Ölen

gebildet wird.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



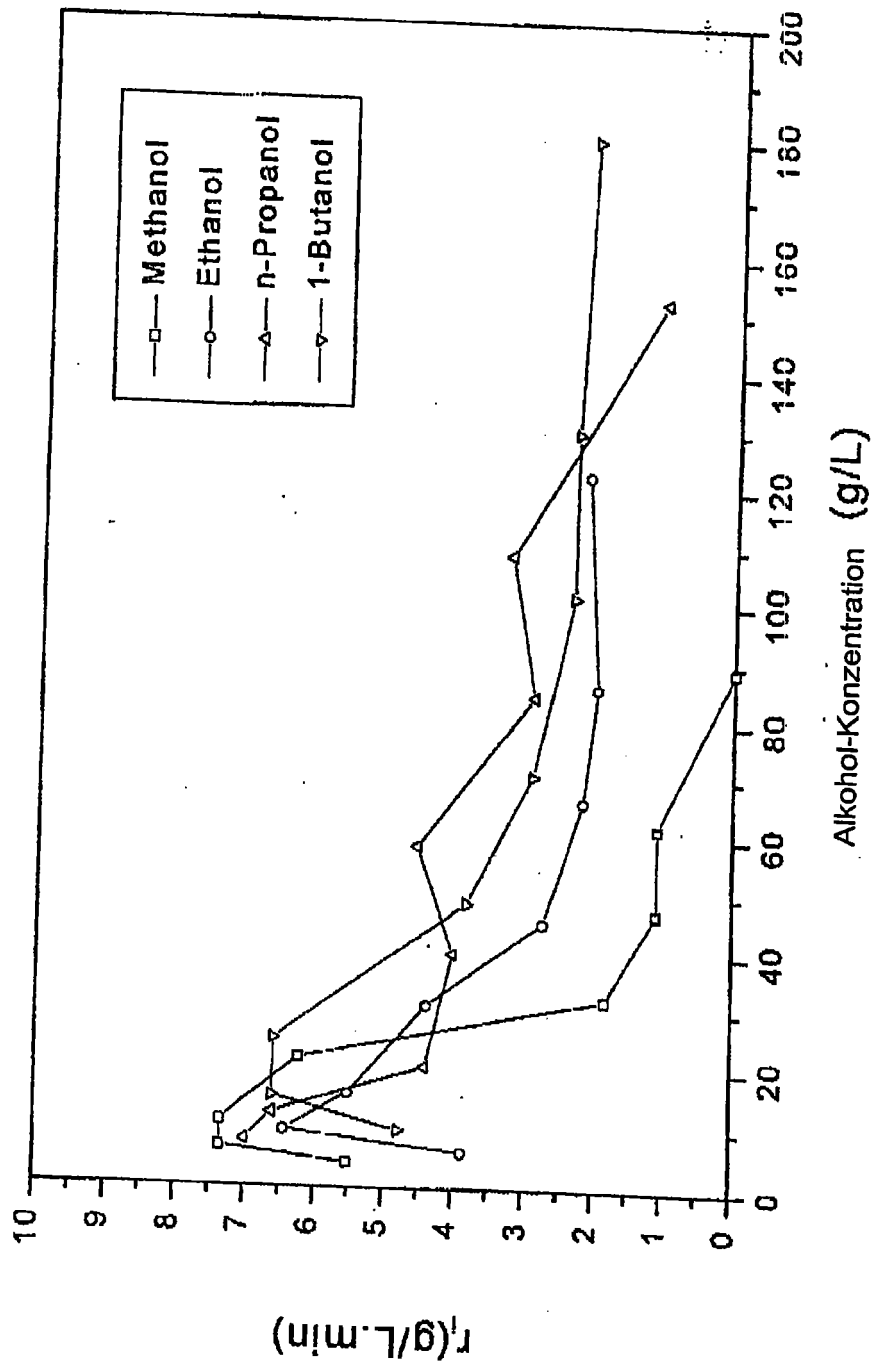


FIG. 1 (Stand der Technik)

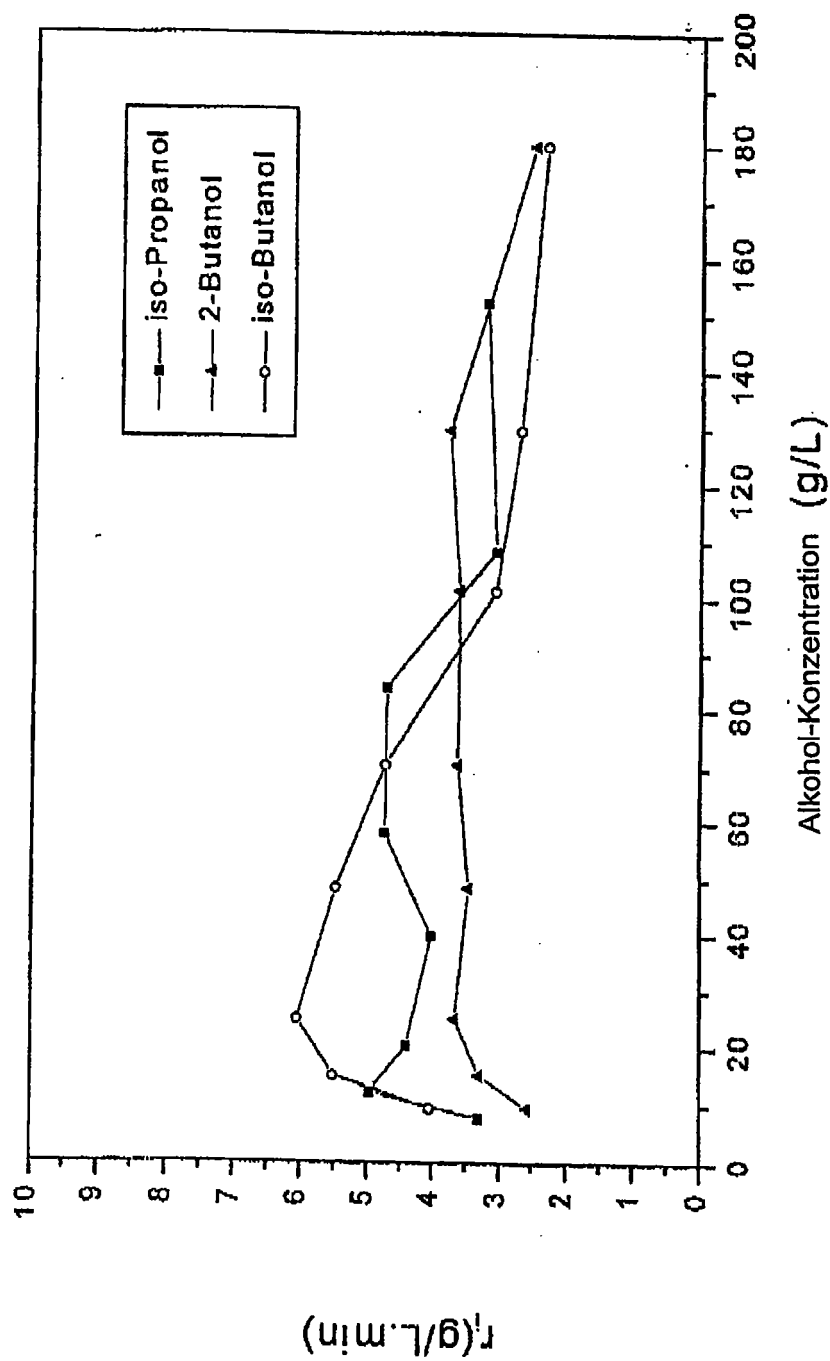


FIG. 2 (Stand der Technik)

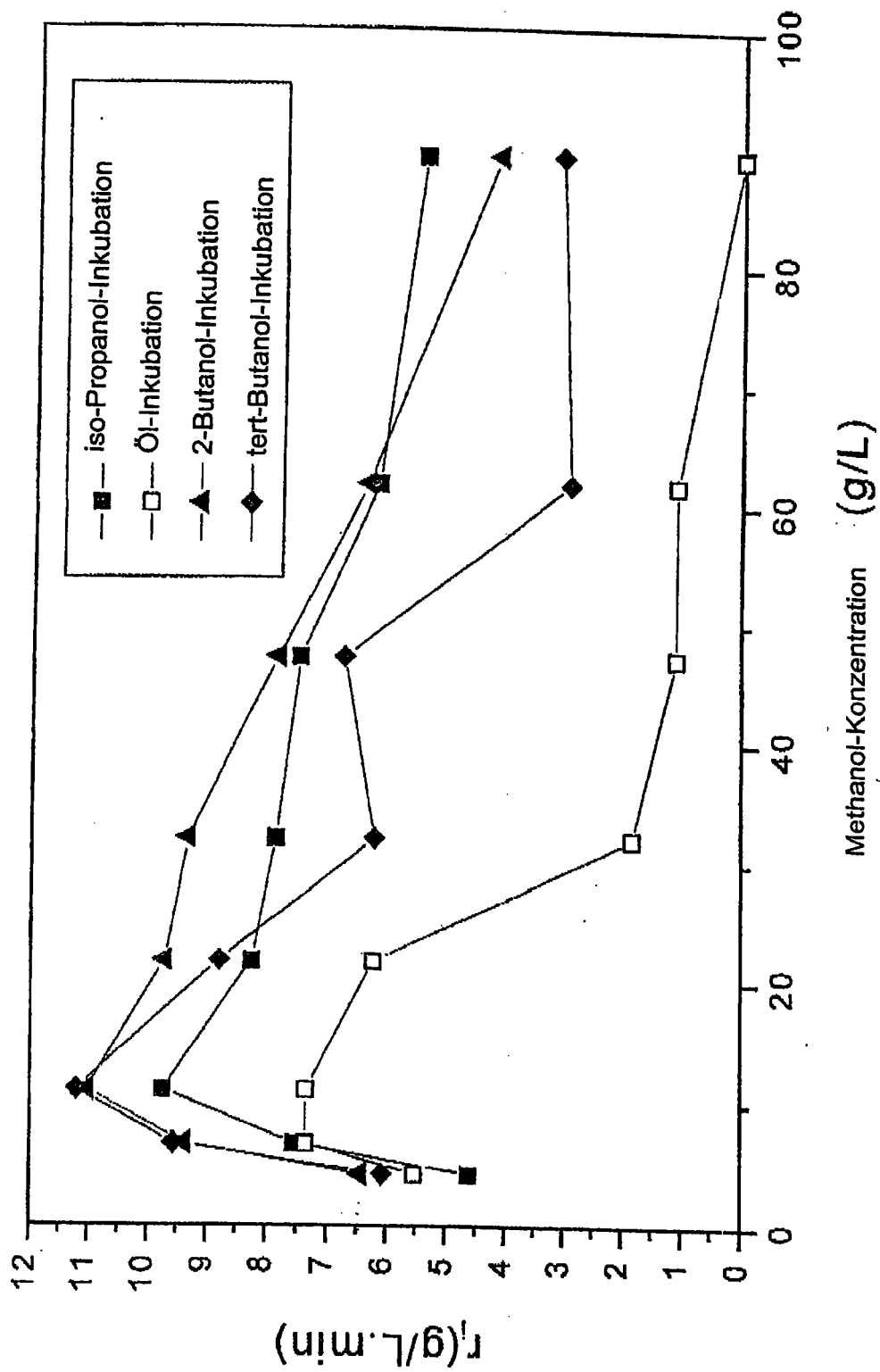


FIG. 3

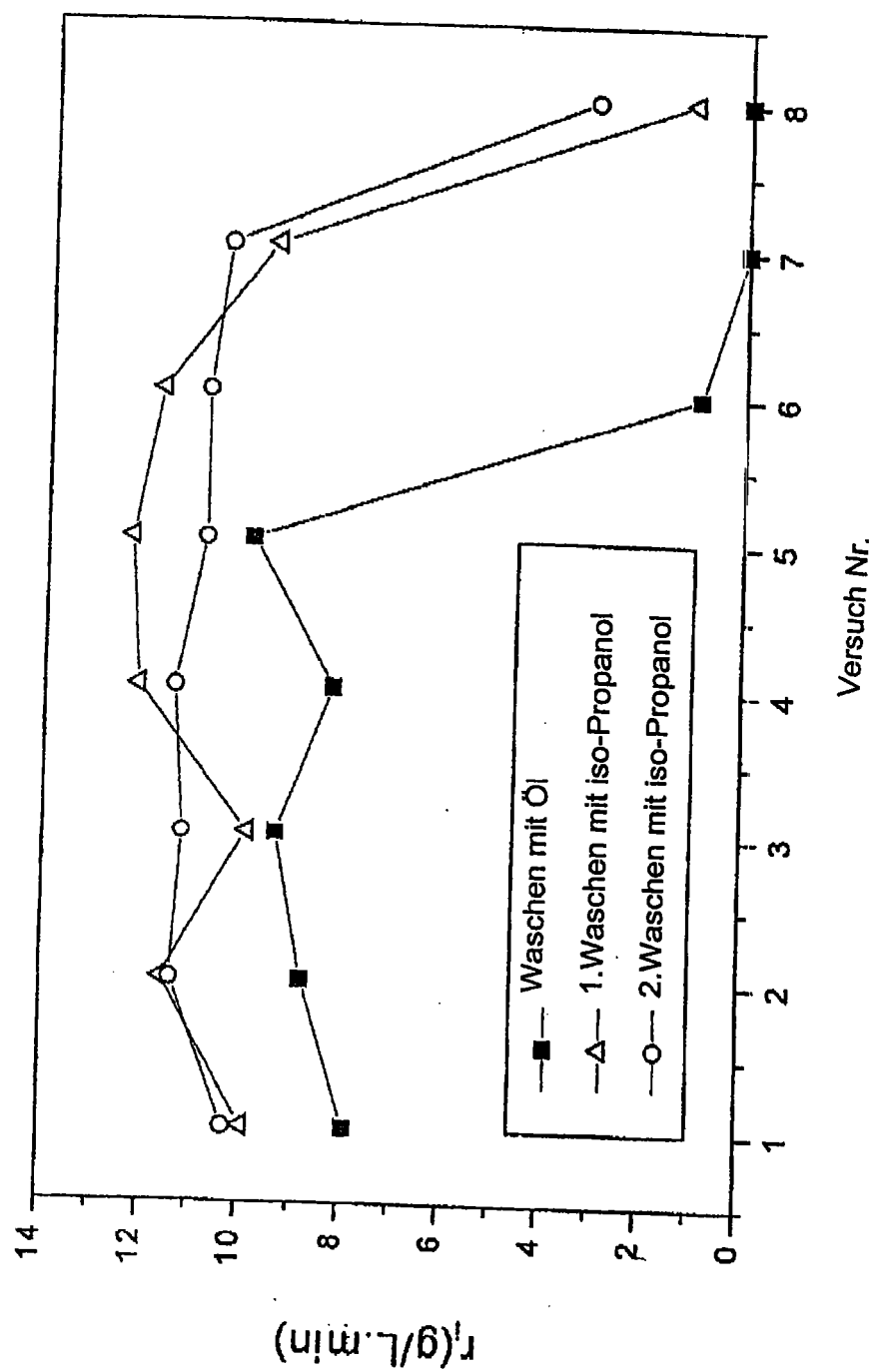


FIG. 4



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 38 822 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 67/03**  
C 07 C 69/58  
C 11 C 3/10  
C 07 C 69/24

21 Aktenzeichen: 101 38 822.5  
22 Anmeldetag: 14. 8. 2001  
43 Offenlegungstag: 6. 3. 2003

DE 101 38 822 A 1

71 Anmelder:  
Berger, Bruno, Braunau, AT

74 Vertreter:  
Keller, H., Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
83064 Raubling

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

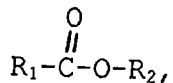
56 Entgegenhaltungen:  
DE 199 25 871 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

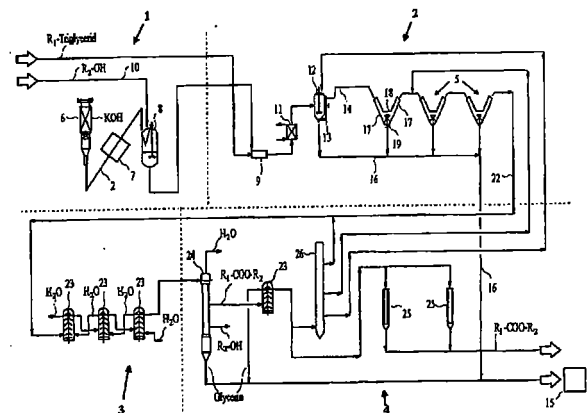
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Umesterungsvorrichtung mit Schrägrohrreaktor

57 Die vorliegende Erfindung offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Umesterung von Triglyceriden von gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren ( $R_1$ ) pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol ( $R_2$ -OH) mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen zu Estern der allgemeinen Formel



worin  $R_2$  ein Fettsäurerest pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs oder ein gesättigter, ein ungesättigter oder ein mehrfach ungesättigter Fettsäurerest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ist und wobei  $R_2$  ein ein- oder mehrwertiger Alkohol mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, welche(s) eine oder mehrere Anordnungen (2) zur Umesterung umfaßt, die jeweils einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete Schrägrohrreaktoren (5) umfassen.



DE 101 38 822 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit den im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

[0002] Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs liegen in der Regel als Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin, als sogenannte Triglyceride, vor.

[0003] Voraussetzung für die Verwertbarkeit von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren ist unter anderem, das die einzelnen Fettsäuren nicht über eine Triglyceridbrücke miteinander fest verbunden sind, sondern jeweils frei gegeneinander bewegbar sind.

[0004] Zur Substitution der jeweils drei Fettsäuren miteinander verbindenden Triglycerid-Gruppe kann eine Umesterungsreaktion beispielsweise mit einem einwertigen Alkohol unter Baseneinwirkung durchgeführt werden.

[0005] Hierzu ist aus dem Stand der Technik eine Umesterungsvorrichtung bekannt, welche eine Reaktionskolonne umfaßt, der eine Mischung aus Kaliumhydroxid, Methanol und Rapsöl-Triglycerid gleichzeitig zugeführt wird. Am Kolonnenboden wird der umgeesterte Rapsöl-Methylester zusammen mit Glycerin als Abspaltprodukt entnommen.

[0006] Diese bekannte Vorrichtung zur Umesterung von Fettsäuren pflanzlichen Ursprungs ist in vielerlei Hinsicht nachteilig:

Ein besonders gravierender Nachteil dieser bekannten Vorrichtung liegt in deren sehr niedrigem Durchsatz. Die Herstellung beispielsweise von Rapsölmethylester ist dort äußerst zeitaufwendig und liegt im Bereich von 3 bis 5 Stunden pro Tonne.

[0007] Ein weiterer bedeutsamer Nachteil dieser bekannten Vorrichtung ist in der dort zwingend erforderlichen hohen Reaktionstemperatur von etwa 95°C zu sehen. Einerseits erfordert diese hohe Reaktionstemperatur einen enormen Energieaufwand für Heizzwecke, welcher sich hinsichtlich der Betriebskosten nachteilig bemerkbar macht.

[0008] Andererseits geht von den heißen Reaktionsbehältnissen eine nicht zu unterschätzende Verbrennungsgefahr aus, welche unter dem Aspekt der Sicherheit am Arbeitsplatz nachteilig ist.

[0009] Nachteilig ist diese zum Stand der Technik gehörende Vorrichtung ferner, weil sie besonders viele Separatoren, Waschanlagen und Leitungen und damit einen hohen konstruktiven Aufwand erfordert. Dieser hohe konstruktive Aufwand führt auch zu hohen Herstellungskosten.

[0010] Außerdem ist die Raumforderung einer derartigen vorbekannten Anlage zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen Ursprungs gewaltig.

[0011] Schließlich sind das Handling und die Bedienung dieser vorbekannten Anlage sehr mühsam, umständlich und zeitraubend.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Vorrichtung zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, welche einen besonders hohen Durchsatz bei großer Produktreinheit erlaubt, welche bei besonders niedrigen Reaktionstemperaturen und im wesentlichen bei Umgebungsdruck arbeitet, deren Betriebskosten gering sind, welche selbst unter dem Aspekt der Sicherheit am Arbeitsplatz unbedenklich ist, deren konstruktiver Aufwand und deren Herstellungskosten gering sind und deren Raumforderung besonders klein ist.

[0013] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einer gattungsgemäßen Vorrichtung durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

[0014] Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0015] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

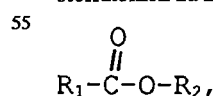
[0016] Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch einen erfindungsgemäß verwendeten Katalysator-Anmischreaktor zum Anmischen des Alkohols (R<sub>2</sub>-OH) mit einem Katalysator für die Umesterungsreaktion, insbesondere mit einer Base;

[0017] Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Schrägrohrreaktor mit Bypaß zur vollständigen Umsetzung der Reaktionskomponenten;

[0018] Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Separator zur Abtrennung von Feststoffen, Verunreinigungen, Begleitstoffen, Seifen oder nicht umgesetztem Alkohol;

[0019] Fig. 4 ein schematisches Fließdiagramm einer kompletten erfindungsgemäßen Vorrichtung.

[0020] Die erfindungsgemäße Vorrichtung dient insbesondere zur Umesterung von Triglyceriden, von gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren (R<sub>1</sub>) pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol (R<sub>2</sub>-OH), vorzugsweise einem Alkanol, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen zu Estern der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub> ein Fettsäurerest pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs oder ein gesättigter, ein ungesättigter oder ein mehrfach ungesättigter Fettsäurerest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ist und wobei R<sub>2</sub> ein ein- oder mehrwertiger Alkohol, insbesondere ein Alkanolrest, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

[0021] Wie insbesondere aus Fig. 4 hervorgeht, umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden in der Regel mindestens eine oder mehrere Anordnungen (2) zur Umesterung, welche jeweils einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete Schrägrohrreaktoren (5) umfassen.

[0022] Fig. 4 zeigt ferner, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden in besonders bevorzugten Ausführungsformen eine oder mehrere ein- oder mehrteilige, stromaufwärtige Anordnungen (1) zur Katalysatoranmischung umfaßt.

[0023] Wie in Fig. 1 dargestellt, kann in dieser Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung die Vermischung eines C<sub>1</sub>-

bis C<sub>10</sub>-Alkohols mit einem Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder mit einer Base, beispielsweise KOH oder NaOH, durchgeführt werden.

[0024] Im Allgemeinen umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden ferner eine oder mehrere der Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung stromabwärts nachgeschaltete Anordnungen (2) zur Umesterung, welche einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete Schrägröhrreaktoren (5) umfassen.

[0025] Vorzugsweise umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden darüber hinaus eine oder mehrere der Anordnung (2) zur Umesterung stromabwärts nachgeschaltete ein- oder mehrteilige Anordnungen (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol.

[0026] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden kann diese ferner eine oder mehrere der Anordnung (3) zur Waschung stromabwärts nachgeschaltete ein- oder mehrteilige Anordnungen (4) zur Trocknung und/oder Feinreinigung des umgeesterten Endproduktes umfassen.

[0027] Die mindestens eine Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung kann beispielsweise eine oder mehrere Sackentleerungsvorrichtungen (6) für einen vorzugsweise feststoffförmigen Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder für eine Base, beispielsweise für KOH oder NaOH, umfassen.

[0028] Als Katalysatoren kommen grundsätzlich alle handelsüblichen, für den Start oder die Beschleunigung einer Umesterungsreaktion geeigneten Katalysatoren in Betracht. Besonders geeignete Katalysatoren für eine Umesterung von Ölen und Fetten sind beispielsweise Natrium- oder Kalium-Methoxid, Barium-, Kalium- oder Natriumhydroxid, Zinksilikat, Bleioxid, Zinkchlorid, Dihydrofluoroborsäure, Bleioleat oder Kalziumoxid.

[0029] Fig. 4 zeigt, daß die Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung ferner einen oder mehrere Trockengutdosierer (7), einen oder mehrere Anmischreaktoren (8) sowie eine oder mehrere Zufuhrleitungen (10) für einen flüssigen Alkohol (R<sub>2</sub>-OH), vorzugsweise für ein Alkanol, in den Anmischreaktor (8) umfassen kann. In der Regel fließt die fertige Katalysatormischung zur Vermischung mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid in eine oder mehrere Mischvorrichtungen (9).

[0030] Insbesondere Fig. 1 zeigt, daß der Anmischreaktor (8) in Form eines Rührkesselreaktors ausgebildet sein kann. Vorzugsweise sind in diesem Rührkesselreaktor ein oder mehrere beispielsweise siebartige Behälter integriert, in welche der feststoffförmige Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder eine Base wie KOH oder NaOH vorlegbar sind.

[0031] In der Regel sind der in dem siebartigen Behälter vorgelegte Katalysator und/oder die Base gegebenenfalls über eine Sprühlanze oder einen Sprühkopf mit einem flüssigen Alkohol (R<sub>2</sub>-OH), vorzugsweise einem Alkanol, besprühbar. Das flüssige Reaktionsprodukt kann dann durch den siebartigen Behälter in den Rührkesselreaktor abtropfen und dort von einem gegebenenfalls vorhandenen Rührer homogenisiert werden.

[0032] Das Verhältnis zwischen Alkohol und Katalysator/Base kann beispielsweise im Bereich von 20 zu 1 liegen. Die Mischzeit für die Katalysatoranmischung beträgt beispielsweise zwischen 5 und 15 Minuten und hängt von der Löslichkeit beziehungsweise vom Feuchtigkeitsgehalt des Katalysators/Base ab.

[0033] Fig. 4 zeigt, daß die Anordnung (2) zur Umesterung eine oder mehrere Mischvorrichtungen (9) zur Mischung des Katalysator-Reaktionsproduktes (R<sub>2</sub>-OH + Katalysator/Base) aus der Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [(R<sub>1</sub>COO)<sub>3</sub>-Triglycerid] umfassen kann.

[0034] Bei der Mischvorrichtung (9) handelt es sich beispielsweise um einen Statikmischer.

[0035] Stromabwärts von der Mischvorrichtung (9) können eine oder mehrere Heizeinrichtungen (11) zur Erwärmung der Mischung und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorgesehen sein.

[0036] Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, kann die aus der Mischvorrichtung (9) abströmende Mischung beispielsweise auf eine Temperatur im Bereich von 25°C bis 60°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 58°C, insbesondere im Bereich von 35°C bis 55°C erwärmt werden.

[0037] Stromabwärts von der Mischvorrichtung (9) oder der Heizeinrichtung (11) können ein oder mehrere Rührkesselreaktoren (12) für die kontinuierliche oder diskontinuierliche sowie vollständige oder zumindest teilweise Umesterung vorgesehen sein.

[0038] Der Reaktorauslaß des jeweiligen Rührkesselreaktors (12) insbesondere für das flüssige umgeesterte Reaktionsprodukt liegt vorzugsweise im oberen Bereich des Rührkesselreaktors (12).

[0039] In der Regel verfügt jeder Rührkesselreaktor (12) über mindestens einen oder mehrere Bypässe (13) zur zumindest teilweisen Rückführung von nicht oder nicht vollständig umgesetzten Reaktionsprodukten sowie von gebildetem Glycerin als Beschleuniger.

[0040] Vorzugsweise beginnt der mindestens eine Bypaß (13) in der von dem Rührkesselreaktor (12) wegführenden Rührkesselreaktor-Abfuhrleitung (14) und mündet in den unteren Bereich des Rührkessels (12) ein.

[0041] Die Temperatur in dem Rührkesselreaktor (12) liegt beispielsweise im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C.

[0042] Innerhalb des Rührkesselreaktors (12) kann der Druck beispielsweise im Bereich des Umgebungsdruckes liegen oder etwas größer oder etwas kleiner als dieser sein.

[0043] Im untersten Bereich des Rührkesselreaktors (12) sind vorzugsweise eine oder mehrere diskontinuierlich oder kontinuierlich öffnbare Ablaßöffnungen zur Entnahme von während der Umesterungsreaktion anfallendem Glycerin, beziehungsweise Abspaltprodukt, vorgesehen. Gegebenenfalls stehen diese unteren Ablaßöffnungen des Rührkesselreaktors (12) beispielsweise über eine Entsorgungsleitung (16) mit einem Glycerintank (13) in Verbindung.

[0044] In dem Rührkesselreaktor (12) findet aufgrund der erhöhten Temperatur (25°C bis 70°C) sowie aufgrund der Verwirbelung eine besonders schnelle und vollständige oder zumindest teilweise Umesterung des umzuesternden Fettsäure-Triglycerids statt.

[0045] Durch den Bypaß (13) am Rührkesselreaktor (12) kann vorzugsweise ein kontinuierlicher Volumenstrom an leichter und schwerer Phase (umgeestertes Produkt, Glycerin und umzuesterndes Fettsäure-Triglycerid) abgezogen werden. Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte des umgeesterten Produktes, des Glycerins sowie des umzuesternden Fettsäure-Triglycerids kommt es im Bypaß- und zwar direkt im Hosenstück- zu einer Trennung der leichten

und schweren Phasen.

[0046] Das schwere Fluid wird durch die Sogwirkung der Rührteller wieder in den Rührkesselreaktor (12) über den Bypaß (13) zurückgepumpt.

[0047] Die leichte Phase wird vorzugsweise über das Hosenstück beziehungsweise die Rohrleitung (14) in den ersten Teil eines stromabwärtigen ein- oder mehrteiligen Schrägrohrreaktors (5) weitergeleitet.

[0048] In der Regel liegt der Umesterungsgrad nach dem Rührkesselreaktor (12) und vor dem Schrägrohrreaktor (5) im Bereich von 80,0% bis 91,0%, vorzugsweise im Bereich von 81,0% bis 89,0%, insbesondere im Bereich von 85,0% bis 88,0%.

[0049] In Fig. 4 ist dargestellt, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung eines Fettsäure-Triglycerids stromabwärts von einem gegebenenfalls vorhandenen Rührkesselreaktor (12) einen oder mehrere in Reihe oder parallel geschaltete sowie kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebene Schrägrohrreaktoren (5) umfassen kann.

[0050] Diese dienen insbesondere zur Vervollständigung der in dem vorgeschalteten Rührkesselreaktor (12) gegebenenfalls nur teilweisen Umesterungsreaktion sowie zur Abtrennung von Glycerin und/oder Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol.

[0051] In der Regel steht mindestens ein Ablauf des mindestens einen Schrägrohrreaktors (5) beispielsweise über eine Leitung (22) mit einer gegebenenfalls vorhandenen Anordnung (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol in Verbindung.

[0052] In der Regel umfaßt jeder Schrägrohrreaktor (5) ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn oder mehrere Schrägrohre (17).

[0053] Vorzugsweise sind die Schrägrohre (17) derart ausgerichtet, daß sie die Horizontale in einem spitzen Winkel im Bereich von 40° bis 80°, vorzugsweise in einem Bereich von 45° bis 78°, insbesondere in einem Bereich von 55° bis 75°, schneiden.

[0054] Die Schrägrohre (17) jedes Schrägrohrreaktors (5) können zueinander parallel ausgerichtet sein oder sich schneiden oder in Bezug auf ihre Gesamtheit oder zumindest im Bereich ihrer unteren Abschnitte im wesentlichen Y- oder V-artig miteinander in Verbindung stehen (siehe Fig. 2).

[0055] In der Regel fließen in das obere Ende des einen Schrägrohres (17) die nicht oder nicht vollständig umgesetzten Reaktionsprodukte sowie gegebenenfalls Glycerin aus dem Rührkesselreaktor (12) für die Umesterung ein.

[0056] Aus dem oder den oberen Enden des oder der anderen Schrägrohre (17) kann dann das vollständig oder zumindest nahezu vollständig umgeesterte Reaktionsprodukt abströmen.

[0057] Im unteren Bereich jedes Schrägrohrreaktors (5) kann sich währenddessen beispielsweise Glycerin oder das jeweilige Abspaltprodukt ansammeln, welches kontinuierlich oder diskontinuierlich über eine oder mehrere Auslaßöffnungen (19) beispielsweise in eine Entsorgungsleitung (16) für Glycerin strömt.

[0058] Am Ende des kontinuierlichen Prozesses erhält man eine angereicherte Glycerinphase mit einem Glyceringehalt von 50 bis 85%.

[0059] Vorzugsweise umfaßt jeder Schrägrohrreaktor (5) in seinem mittleren Bereich und/oder in seinem unteren Bereich einen oder mehrere Bypässe (18) zur Verbindung der Schrägrohre (17) miteinander (siehe Fig. 2).

[0060] In der Regel ist der Bypaß (18) im wesentlichen horizontal ausgerichtet und dient zur Verkürzung der Fließstrecke insbesondere des vollständig umgeesterten Reaktionsproduktes und der Erhöhung des Durchsatzes.

[0061] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden kann jedes Schrägrohr (17) eines Schrägrohrreaktors (5), durch welches nicht oder nicht vollständig umgeesterte Reaktionsprodukte und Glycerin dem jeweiligen Schrägrohrreaktor (5) zugeführt werden, eine oder mehrere Verwirbelungseinrichtungen gegebenenfalls in Form von Kaskaden (20) zur Abtrennung von Glycerin sowie zur Verwirbelung der Reaktionsmischung und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Steigerung des Durchsatzes umfassen.

[0062] Die Strömungsgeschwindigkeit durch dieses Einlaßschrägrohr (17) mit Verwirbelungseinrichtung (20) liegt beispielsweise im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde, vorzugsweise im Bereich von 0,02 m pro Sekunde bis 0,5 m pro Sekunde, insbesondere im Bereich von 0,03 m pro Sekunde bis 0,4 m pro Sekunde.

[0063] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann jedes Schrägrohr (17) des Schrägrohrreaktors (5), durch welches das vollständig oder nahezu vollständig umgeesterte Reaktionsprodukt aus dem jeweiligen Schrägrohrreaktor (5) abströmt, mit Prallflächen (21) für die Zurückhaltung von gegebenenfalls noch vorhandenen Feststoffen ausgestattet sein.

[0064] Die gegebenenfalls in Form von Kaskaden (20) ausgebildeten Verwirbelungseinrichtungen in dem stromaufwärtigen Schrägrohr (17) des Schrägrohrreaktors (5) dienen insbesondere als Strömungsbrecher und bewirken eine schnelle und erfolgreiche Phasentrennung.

[0065] Dadurch trennt sich das leichtere umgeesterte Endprodukt von der schwereren Glycerinphase, wobei sich die schwerere Glycerinphase bei einer Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde am Boden des Schrägrohrreaktors (5) sammelt.

[0066] Über die gegebenenfalls vorhandene Bypaßleitung (18) kann das umgeesterte Reaktionsprodukt aufgrund seines geringeren Strömungswiderstandes und seines geringeren spezifischen Gewichtes schneller in den zweiten Teil des Schrägrohrreaktors (5) gelangen.

[0067] Dort kann mittels der durchgängigen oder abschnittswisen Prallflächen (21), welche beispielsweise in Form von Prallblechen oder eines schräg gestellten, starren oder rotierenden Statikmischers ausgebildet sind, wiederum eine Verwirbelung herbeigeführt werden, wodurch der Rest des noch nicht umgeesterten, gegebenenfalls noch vorhandenen Fettsäure-Triglycerids in diesem Bereich weiter verestert.

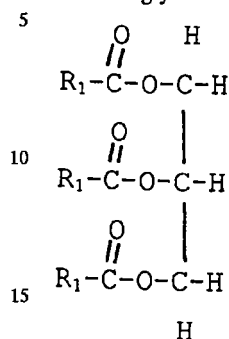
[0068] Beim Austritt aus dem ersten Schrägrohrreaktor (5) weist die Reaktionsmischung einen Umesterungsgrad von ca. 94–95% auf.

[0069] Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung nach der Passage des ersten Schrägrohrreaktors (5) in einen zweiten Schrägrohrreaktor (5) geführt, in welchem derselbe Vorgang wie im ersten Schrägrohrreaktor (5) stattfindet.



- [0070] Am Ende der Schrägrohrreaktorstufe, das heißt beim Austritt aus dem beispielsweise dritten Schrägrohrreaktor (5), liegt ein Reaktionsprodukt mit einem Umesterungsgrad im Bereich von 99,5 bis 99,9% vor.
- [0071] Aufgrund dieses kontinuierlichen Verfahrens, dieser besonderen hydrodynamischen Bedingungen und insbesondere aufgrund der Schrägrohrreaktorstufe beträgt die Umesterungszeit im geringsten Fall etwa 15 Minuten, maximal jedoch 45 Minuten, wobei bei einer Dauer von 45 Minuten das Vermischen der Katalysatormischung mit dem zu veresternden Fettsäure-Triglycerid bereits mitgerechnet ist. 5
- [0072] Die gegebenenfalls der Anordnung (2) zur Umesterung stromabwärts nachgeschaltete Anordnung (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol kann eine oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete, gegebenenfalls zyklonartige Separatoren (23) oder Vertikalseparatoren zur Abtrennung von Feststoffen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen umfassen (siehe Fig. 3 und 4). 10
- [0073] Zusätzlich hierzu kann die erfindungsgemäße Vorrichtung einen oder mehrere Separatoren (23) umfassen, welche im Gegenstrom oder im Gleichstrom mit Wasser oder einem andern flüssigen Medium gespült sind, um Seifen und/oder Alkohol ( $R_2-OH$ ) und/oder Begleitstoffe und/oder Verunreinigungen aus der dem jeweiligen Separator (23) zugeführten Reaktionsmischung auszuwaschen. 15
- [0074] Alternativ oder zusätzlich hierzu können der oder die Separatoren (23) mit einem gasförmigen Medium – beispielsweise  $CO_2$  – zur Konditionierung des Waschmediums für eine Neutralisierung überschüssigen Katalysators oder überschüssiger Base gespült sein.
- [0075] In der Regel strömt die gegebenenfalls mit Wasser oder einem anderen flüssigen Medium versetzte Reaktionsmischung nach der Passage der Separatoren (23) einer Vorrichtung (4) zur Trocknung und Feinreinigung zu. 20
- [0076] Das aus der Anordnung (2) zur Umesterung strömende, nahezu reine umgeesterte Produkt wird vorzugsweise einer Separatorenbatterie (23) zugeführt, welche in der Regel als Vertikalseparatoren ausgebildet sind, in denen die Eintragsstoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichten voneinander getrennt werden.
- [0077] Das zur Spülung der Separatoren (23) gegebenenfalls eingesetzte Washwasser hat die Eigenschaft, den Alkoholanteil (maximal 50%) und auch Seifenreste durch Lösung zu binden. Darüber hinaus kann das Washwasser nach vorheriger Konditionierung dazu dienen, überschüssige Katalysatoren, insbesondere Basen, durch Neutralisation zu inaktivieren. 25
- [0078] Gegebenenfalls kann anschließend der Alkohol aus dem Washwasser abdestilliert und in den Prozeß zurückgeführt werden. Auch das gereinigte und gegebenenfalls weiter aufbereitete Washwasser kann gegebenenfalls kontinuierlich wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. 30
- [0079] Fig. 4 zeigt, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden ferner eine Anordnung (4) zur Trocknung und Feinreinigung umfaßt, beispielsweise in Form einer Destilliervorrichtung (24) zur Abtrennung des in dem oder den Separatoren (23) zugesetzten Wassers oder anderer flüssiger Medien sowie von überschüssigem, nicht umgesetztem Alkohol.
- [0080] In diese Destilliervorrichtung (24) mündet gegebenenfalls ein Auslaß des stromabwärtigsten Separators (23) der Anordnung (3) zur Waschung mittelbar oder unmittelbar. 35
- [0081] Im untersten Bereich der Destilliervorrichtung (24) können ein oder mehrere Auslässe für Glycerin vorhanden sein. Die gegebenenfalls vorhandene Destilliervorrichtung (24) kann mit Füllkörpern befüllbar sein und/oder ein gegebenenfalls beheizbares Innenrohr aufweisen.
- [0082] Die Destillationskolonne (24) kann in zwei Stufen aufgebaut sein und vorzugsweise zwei verschiedene Temperaturzonen aufweisen, und zwar im oberen Teil der Kolonne eine Temperaturzone beispielsweise im Bereich von etwa 110°C bis 140°C und im unteren Teil der Kolonne beispielsweise im Bereich von 50°C bis 85°C. 40
- [0083] Die Ausbildung von mindestens zwei Temperaturzonen in der Destillationskolonne (24) ist vorteilhaft, um sowohl Methanol, welches noch im Überschuß in dem umgeesterten Produkt gebunden sein kann, zu verdampfen, als auch um überschüssiges Wasser aus dem umgeesterten Reaktionsprodukt abzuscheiden. 45
- [0084] Gegebenenfalls werden der verdampfte Alkohol und das verdampfte Wasser jeweils in einem Behälter kondensiert, der Alkohol vom Wasser getrennt und Wasser und Alkohol dem Prozeß erneut zugeführt.
- [0085] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfaßt die Anordnung (4) zur Trocknung und Feinreinigung ferner einen oder mehrere der Destilliervorrichtung (24) stromabwärts nachgeschaltete Separatoren (23) zur Abtrennung gegebenenfalls noch vorhandenen Glycerins und von Restspuren von Verunreinigungen. 50
- [0086] Des weiteren kann die Anordnung (4) zur Trocken- und Feinreinigung stromabwärts einen oder mehrere Filter (25) oder Membranfilter oder Siebfilter umfassen.
- [0087] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Anordnung (4) zur Trocknung und/oder Feinreinigung zusätzlich einen Behälter (26) für das umgeesterte Reaktionsprodukt umfassen, welcher einerseits mit der Destilliervorrichtung (24) mittelbar oder unmittelbar in Verbindung steht und andererseits eine oder mehrere Austrittsmöglichkeiten aufweist, welche mit der Anordnung (3) zur Waschung und/oder mit dem oder den Schrägrohrreaktoren (5) oder mit dem oder den Rührkesselreaktoren (12) in Verbindung stehen, um eine Justierung der gesamten Anlage insbesondere in der Anfahrphase zu ermöglichen. 55
- [0088] Gegebenenfalls kann in dem Behälter (26) die Qualität des umgeesterten Endproduktes festgestellt werden. Falls das in dem Behälter (26) vorliegende umgeesterte Produkt nicht die erwartete Qualität aufweist, kann dieses wieder in den entsprechenden Bereich des Prozesses rückgeführt werden (siehe Fig. 4). 60
- [0089] Diese Möglichkeit zur Rückführung ist vor allem für das Anfahren der Anlage vorteilhaft, da beim Anfahren der Anlage die technisch spezifischen Parameter erst einjustiert werden müssen.
- [0090] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Alkanolen, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators für eine Umesterungsreaktion und/oder einer Base. 65

[0091] Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Umesterungsreaktion vollständig oder teilweise in einem oder mehreren in Reihe oder parallel zueinander geschalteten Schrägrohrreaktoren (5) erfolgt, indem in jedem gemäß den obigen Ausführungen ausgebildeten Schrägrohrreaktor (5) ein umzuesterndes Fettsäure-Triglycerid der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub> ein gesättigter, einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäurerest pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ist mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol (HO-R<sub>2</sub>), insbesondere mit einem Alkanol, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators für eine Umesterungsaktion und/oder einer Base – wie KOH oder eine NaOH – sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Beschleunigers wie Glycerin zur Reaktion gebracht wird.

[0092] Die Reaktionstemperatur liegt beispielsweise im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C. Die Umesterung erfolgt vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder bei einem etwas höheren Druck oder bei einem etwas niedrigerem Druck.

[0093] Die Strömungsgeschwindigkeit der durch das Einlaß-Schrägrohr (17) mit Verwirbelungseinrichtung (20) des Schrägrohrreaktors (5) einströmenden Reaktionsmischung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,5 m pro Sekunde, insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,4 m pro Sekunde.

[0094] Im einzelnen kann das erfindungsgemäße Verfahren folgende Verfahrensschritte umfassen:

[0095] In der Regel erfolgt zunächst eine Anmischung eines Katalysators beispielsweise in einer oben beschriebenen Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung durch Vermischen eines Katalysators für eine Umesterungsreaktion und/oder einer Base (beispielsweise KOH oder NaOH), mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol (HO-R<sub>2</sub>), insbesondere einem Alkanol, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in einem Anmischreaktor (8), welcher gegebenenfalls in Form eines Rührkesselreaktors ausgebildet ist.

[0096] Vorzugsweise findet anschließend eine Vermischung der Katalysatoranmischung [Alkohol (HO-R<sub>2</sub>) und Katalysator/Base] mit einem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [R<sub>1</sub>COO]<sub>3</sub>-Triglycerid] in einer gegebenenfalls in Form eines Statikmischers ausgebildeten Mischvorrichtung (9) statt.

[0097] Im Anschluß hieran kann zumindest eine teilweise Umsetzung (Umesterungsreaktion) des Alkohols (HO-R<sub>2</sub>) mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [(R<sub>1</sub>COO)<sub>3</sub>-Triglycerid] in Gegenwart eines Katalysators und/oder einer Base und gegebenenfalls eines Beschleunigers (Glycerin) beispielsweise in einer oben näher beschriebenen Anlage (2) zur Umesterung gegebenenfalls mit einem oder mehreren Rührkesselreaktoren (12) erfolgen.

[0098] Die Temperatur innerhalb eines solchen Rührkesselreaktors (12) liegt beispielsweise im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C.

[0099] Die in dem Rührkesselreaktor (12) stattfindende Umesterungsreaktion wird vorzugsweise bei Umgebungsdruck oder bei einem Druck durchgeführt, der lediglich geringfügig höher oder niedriger als der Umgebungsdruck ist.

[0100] Anschließend an die zumindest teilweise Umesterung in dem Rührkesselreaktor (12) kann einstufig oder mehrstufig eine vollständige oder nahezu vollständige Umsetzung des Alkohols (HO-R<sub>2</sub>) mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [(R<sub>1</sub>COO)<sub>3</sub>-Triglycerid] in Gegenwart eines Katalysators und/oder einer Base und gegebenenfalls eines Beschleunigers (Glycerin) in einer Anlage (2) zur Umesterung mit einem oder mehreren der oben näher beschriebenen Schrägrohrreaktoren (5) erfolgen.

[0101] Die Strömungsgeschwindigkeit der in den Schrägrohrreaktor (5) einströmenden Reaktionsmischung liegt im Einlaßbereich des Schrägrohrreaktors (5) beispielsweise im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde, vorzugsweise im Bereich von 0,02 m pro Sekunde bis 0,5 m pro Sekunde, insbesondere im Bereich von 0,03 m pro Sekunde bis 0,4 m pro Sekunde.

[0102] Die Temperatur innerhalb des Schrägrohrreaktors (5) liegt beispielsweise im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C.

[0103] Innerhalb des Schrägrohrreaktors (5) entspricht der Druck beispielsweise im wesentlichen dem Umgebungsdruck oder ist lediglich geringfügig höher oder niedriger als dieser.

[0104] Im Anschluß an die im wesentlichen vollständige Umesterung (circa 99,0 bis 99,9%) kann eine Auswaschung der Reaktionsmischung und Abtrennung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von nicht umgesetztem Alkohol in einer oben näher beschriebenen Anordnung (3) zur Auswaschung erfolgen.

[0105] Vorzugsweise umfaßt eine solche Anordnung (3) zur Auswaschung einen oder mehrere Separatoren (23), die gegebenenfalls im Gegenstrom oder Gleichstrom wassergespült oder mit anderen flüssigen und/oder gasförmigen Medien gespült sind.

[0106] Im stromabwärtigen Anschluß hieran kann eine Trocknung und Feinreinigung der vollständig oder nahezu vollständig umgeesterten Reaktionsmischung in einer oben näher beschriebenen Anlage (4) zur Trocknung und Feinreinigung erfolgen.

[0107] Eine solche Anlage (4) zur Trocknung und Feinreinigung kann beispielsweise eine Destilliervorrichtung (24)

zur Abtrennung des in dem oder den Separatoren (23) zugesetzten Wassers oder des dort zugesetzten anderen flüssigen Mediums sowie von überschüssigem Alkohol (HO-R<sub>2</sub>) umfassen.

[0107] Zu dem gleichen Zwecke kann die Reaktionsmischung nach dem Durchlauf der Destillierkolonne (24) gegebenenfalls durch einen oder mehrere Separatoren (23) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere stromabwärtige Filter (25) strömen.

[0108] Zusammenfassend ist festzustellen, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung die Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen auf effektive Art und Weise gestattet.

[0109] Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in einem besonders hohen Durchsatz:

Während für die Erzeugung einer Tonne Umesterungsprodukt (Biodiesel) die eingangs erwähnte Vorrichtung des Standes der Technik 3 bis 5 Stunden benötigt, reicht im Falle der erfindungsgemäßen Vorrichtung ein sehr kurzer Zeitraum von nur 45 Minuten für die Produktion einer Tonne Umesterungsprodukt (Biodiesel) aus, welcher hier darüberhinaus in einer hervorragenden Qualität und Reinheit (99,5 bis 99,8% Umesterung) anfällt, welche sogar mindestens dem gültigen Standard für "Biodiesel" gemäß der Deutschen Industrienorm DIN 51606 entspricht.

[0110] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den besonders niedrigen Reaktionstemperaturen im Bereich von 25°C bis 70°C zu sehen.

[0111] Für Heizzwecke ist daher hier gerade kein enormer Energieaufwand erforderlich. Dies macht sich insbesondere hinsichtlich der Betriebskosten vorteilhaft bemerkbar. Von den Reaktionsbehältnissen geht auch keine ausgeprägte Verbrennungsgefahr aus. Dieser Umstand ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Sicherheit am Arbeitsplatz vorteilhaft.

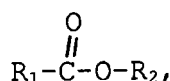
[0112] Auch die Tatsache, daß die erfindungsgemäße Vorrichtung sowie das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen bei Umgebungsdruck arbeiten, ist unter sicherheitstechnischen Aspekten von überragendem Vorteil.

[0113] Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schließlich in dem besonders geringen konstruktiven Aufwand der erfindungsgemäßen Vorrichtung zu sehen, welcher seinen Niederschlag in günstigen Herstellungskosten findet.

[0114] Von besonderem Vorteil ist im Falle der erfindungsgemäßen Vorrichtung ferner, daß ihre Raumforderung dramatisch geringer als die bei der Vorrichtung des Standes der Technik bekannte Raumforderung ist.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Umesterung von Triglyceriden von gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren (R<sub>1</sub>) pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol (R<sub>2</sub>-OH) mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen zu Estern der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub> ein Fettsäurerest pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs oder ein gesättigter, ein ungesättigter oder ein mehrfach ungesättigter Fettsäurerest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ist und wobei R<sub>2</sub> ein ein- oder mehrwertiger Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine oder mehrere Anordnungen (2) zur Umesterung umfaßt, welche jeweils einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete Schrägrohrreaktoren (5) umfaßt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt:

eine ein- oder mehrteilige, stromaufwärtige Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung, das heißt zur Vermischung eines C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkohols mit einem Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder mit einer Base wie KOH oder NaOH,

eine oder mehrere der Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung stromabwärts nachgeschaltete Anordnungen (2) zur Umesterung, welche einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete Schrägrohrreaktoren (5) umfassen,

eine oder mehrere der Anordnung (2) zur Umesterung stromabwärts nachgeschaltete ein- oder mehrteilige Anordnungen (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol und

eine oder mehrere der Anordnung (3) zur Waschung stromabwärts nachgeschaltete ein- oder mehrteilige Anordnungen (4) zur Trocknung und/oder Feinreinigung des umgeesterten Endproduktes.

3. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung umfaßt:

eine oder mehrere Sackentleerungsvorrichtungen (6) für einen feststoffförmigen Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder für eine Base wie KOH oder NaOH;

einen oder mehrere Trockengutdosierer (7),

einen oder mehrere Anmischreaktoren (8) und

eine oder mehrere Zufuhrleitungen (10) für einen flüssigen Alkohol (R<sub>2</sub>-OH) in den Anmischreaktor (8),

wobei die fertige Katalysatormischung zur Vermischung mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid in eine oder mehrere Mischvorrichtungen (9) fließt.

4. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anmischreaktor (8) in Form eines Rührkesselreaktors ausgebildet ist, in welchen ein oder mehrere siebartige Behälter integriert sind, in die der feststoffförmige Katalysator für eine Umesterungsreaktion und/oder eine Base wie KOH oder NaOH vorlegbar sind, wobei der in den siebartigen Behälter vorgelegte Katalysator und/oder die Base gegeben-

nenfalls über eine Sprühlanze oder einem Sprühkopf mit einem flüssigen Alkohol ( $R_2$ -OH) besprühbar sind und wobei das flüssige Reaktionsprodukt durch den siebartigen Behälter in den Rührkesselreaktor abtropft und dort von einem Rührer homogenisierbar ist.

5. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung (2) zur Umesterung umfaßt:

eine oder mehrere Mischvorrichtungen (9) zur Mischung des Katalysator-Reaktionsproduktes ( $R_2$ -OH + Katalysator/Base) aus der Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [ $(R_1COO)_3$ -Triglycerid],

eine oder mehrere Heizeinrichtungen (11) zur Erwärmung der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 25°C bis 60°C und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit,

einen oder mehrere Rührkesselreaktoren (12) für die kontinuierliche oder diskontinuierliche sowie vollständige oder zumindest teilweise Umesterung, wobei der Reaktorauslaß des jeweiligen Rührkesselreaktors (12) insbesondere für das flüssige und zumindest teilweise umgeesterte Reaktionsprodukt im oberen Bereich des Rührkesselreaktors (12) liegt, jeder Rührkesselreaktor (12) über mindestens einen oder mehrere Bypässe (13) zur zumindest teil-

weisen Rückführung von nicht- oder nicht vollständig umgesetzten Reaktionsprodukten sowie von gebildetem Glycerin (als Beschleuniger) verfügt, wobei der mindestens eine Bypass (13) gegebenenfalls in der von dem Rührkesselreaktor (12) wegführenden Rührkesselreaktor-Abführleitung (14) beginnt und in den unteren Bereich des Rührkessels (12) einmündet und wobei die Temperatur in dem Rührkesselreaktor (12) im Bereich von 25°C bis 70°C liegt und wobei der Druck innerhalb des Rührkesselreaktors (12) im Bereich des Umgebungsdruckes liegt oder etwas größer oder etwas kleiner als dieser ist und wobei im untersten Bereich des Rührkesselreaktors (12) eine oder mehrere diskontinuierlich oder kontinuierlich offenbare Ablassöffnungen zur Entnahme von während der Umesterungsreaktion anfallendem Glycerin vorgesehen sind, welche über eine Entsorgungsleitung (16) mit einem Glyc-

erintank (13) in Verbindung stehen  
einen oder mehrere in Reihe oder parallel geschaltete sowie kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebene Schrägröhrreaktoren (5) zur Vervollständigung der in dem vorgeschalteten Rührkesselreaktor (12) gegebenenfalls nur teilweisen Umesterungsreaktion sowie zur Abtrennung von Glycerin und/oder Seifen, wobei mindestens ein Ablauf des mindestens einen Schrägröhrreaktors (5) über eine Leitung (22) mit einer Anordnung (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder von überschüssigem Alkohol in Verbindung steht.

6. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Schrägröhrreaktoren (5) ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn oder mehrere gerade oder gekrümmte Schrägröhre (17) umfassen, welche gegenüber der Horizontalen in einem spitzen Winkel im Bereich von 40° bis 80° ausgerichtet sind oder diese in einem solchen spitzen Winkel schneiden, wobei die Schrägröhre (17) zueinander parallel oder hinsichtlich ihrer unteren Abschnitte aufeinander zulaufend ausgerichtet sind oder sich schneiden oder in ihrer Gesamtheit oder zumindest im Bereich ihrer unteren Abschnitte Y- oder V-artig miteinander in Verbindung stehen, wobei in das obere Ende des einen Schrägröhres (17) die nicht oder nicht vollständig umgesetzten Reaktionsprodukte sowie gegebenenfalls Glycerin aus dem Rührkesselreaktor (12) für die Umesterung einfließen und wobei aus dem oder den oberen Enden des oder der anderen Schrägröhre (17) vollständig oder zumindest nahezu vollständig umgeesterte Reaktionsprodukte abströmen, während sich im unteren Bereich jedes Schrägröhrreaktors (5) Glycerin ansammelt, welches kontinuierlich oder diskontinuierlich über eine oder mehrere Auslaßöffnungen (19) in eine Entsorgungsleitung (16) für Glycerin strömt.

7. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Schrägröhrreaktor (5) in seinem mittleren Bereich und/oder in seinem unteren Bereich einen oder mehrere Bypässe (18) zur Verbindung der Schrägröhre (17) umfaßt, wobei jeder Bypass (18) im wesentlichen horizontal ausgerichtet ist und zur Verkürzung der Fließstrecke des vollständig umgeesterten Reaktionsproduktes und damit zur Erhöhung des Durchsatzes dient.

8. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Schrägröhr (17) des Schrägröhrreaktors (5), durch welches nicht oder nicht vollständig umgeesterte Reaktionsprodukte und Glycerin dem jeweiligen Schrägröhrreaktor (5) zugeführt werden, eine oder mehrere Verwirbelungseinrichtungen gegebenenfalls in Form von Kaskaden (20) oder Treppen zur Abtrennung von Glycerin sowie zur Verwirbelung der Reaktionsmischung und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit umfaßt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit durch dieses Einlaß-Schrägröhr (17) mit Verwirbelungseinrichtung (20) im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde liegt.

9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Schrägröhr (17) des Schrägröhrreaktors (5), durch welches das vollständig oder nahezu vollständig umgeesterte Reaktionsprodukt aus dem jeweiligen Schrägröhrreaktor (5) abströmt, mit Prallflächen (21) für die Zurückhaltung von gegebenenfalls noch vorhandenen Feststoffen ausgestattet ist.

10. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die der Anordnung (2) zur Umesterung stromabwärts nachgeschaltete Anordnung (3) zur Auswaschung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder überschüssigem Alkohol umfaßt:

einen oder mehrere in Reihe oder parallel zueinander geschaltete, gegebenenfalls zyklonartige Separatoren (23) oder Vertikalseparatoren zur Abtrennung von Feststoffen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen, einen oder mehrere Separatoren (23), welche im Gegenstrom oder im Gleichstrom mit Wasser oder einem anderen flüssigen und/oder gasförmigen Medium gespült sind, um Seifen und/oder Alkohol ( $R_2$ -OH) und/oder Begleitstoffe und/oder Verunreinigungen aus der dem jeweiligen Separator (23) zugeführten Reaktionsmischung auszuwaschen, wobei die Spülung des Separators (23) und/oder des Waschmediums mit einem gasförmigen Medium wie  $CO_2$  gegebenenfalls zur Konditionierung des Waschmediums für eine Neutralisierung überschüssigen Katalysators oder überschüssiger Base dient und wobei die gegebenenfalls mit Wasser oder einem anderen flüssigen Medium ver-

setzte Reaktionsmischung nach der Passage der Separatoren (23) einer Vorrichtung (4) zur Trocknung und Feinreinigung zuströmt.

11. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung (4) zur Trocknung und Feinreinigung umfaßt:

eine Destilliervorrichtung (24) zur Abtrennung des in dem oder den Separatoren (23) zugesetzten Wassers oder anderer flüssiger Medien sowie von überschüssigem, nicht umgeesterten Alkohol, wobei in diese Destilliervorrichtung (24) ein Auslaß des stromabwärtigsten Separators (23) der Anordnung (3) zur Waschung mittelbar oder unmittelbar mündet und wobei im untersten Bereich der Destilliervorrichtung (24) ein oder mehrere Auslässe für Glycerin vorhanden sind und wobei die Destilliervorrichtung (24) mit Füllkörpern befüllbar ist und/oder ein gegebenenfalls beheizbares Innenrohr aufweist und

gegebenenfalls einen oder mehrere der Destilliervorrichtung (24) stromabwärts nachgeschaltete Separatoren (23) zur Abtrennung gegebenenfalls noch vorhandenen Glycerins und Restspuren von Verunreinigungen und einen oder mehrere stromabwärtige Filter (25) oder Membranfilter oder Siebfilter.

12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung (4) zur Trocknung und/oder Feinreinigung zusätzlich umfaßt:

einen Behälter (26) für das umgeesterte Reaktionsprodukt, welcher einerseits mit der Destilliervorrichtung (24) mittelbar oder unmittelbar in Verbindung steht und andererseits einen oder mehrere Austrittsmöglichkeiten aufweist, welche mit der Anordnung (3) zur Waschung und/oder mit dem oder den Schrägrohrreaktoren (5) und/oder mit dem oder den Rührkesselreaktoren (12) in Verbindung stehen, um eine Justierung der gesamten Anlage insbesondere in der Anfahrphase zu ermöglichen.

13. Verfahren zur Umesterung von Fettsäure-Triglyceriden pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterungsreaktion vollständig oder teilweise in einem oder mehreren in Reihe oder parallel zueinander geschalteten Schrägrohrreaktoren (5) erfolgt, indem in jedem Schrägrohrreaktor (5) gemäß den Ansprüchen 6, 7, 8 oder 9 ein umzuesterndes Fettsäure-Triglycerid der allgemeinen Formel:



worin  $\text{R}_1$  ein gesättigter, einfach ungesättigter oder mehrfach ungesättigter Fettsäurerest pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs ist mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol ( $\text{HO}-\text{R}_2$ ) mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators für eine Umesterungsreaktion und/oder einer Base wie KOH oder NaOH sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Beschleunigers wie Glycerin bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 70°C sowie bei Umgebungsdruck oder bei etwas höherem Druck oder bei einem etwas niedrigeren Druck und mit einer Strömungsgeschwindigkeit durch das Einlaß-Schrägrohr (17) mit Verwirbelungseinrichtung (20) im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde miteinander zur Reaktion gebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte umfaßt:

Anmischung eines Katalysators in einer Anordnung (1) zur Katalysatoranmischung gemäß den Ansprüchen 3 oder 4 durch Vermischen eines Katalysators für eine Umesterungsreaktion und/oder einer Base (KOH, NaOH), mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol ( $\text{HO}-\text{R}_2$ ) mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in einem Anmischreaktor (8), welcher gegebenenfalls in Form eines Rührkesselreaktors ausgestaltet ist,

Vermischung der Katalysatoranmischung [Alkohol ( $\text{HO}-\text{R}_2$ ) und Katalysator/Base] mit einem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [ $(\text{R}_1\text{COO})_3$ -Triglycerid] in einer gegebenenfalls in Form eines Statikmischers ausgebildeten Mischvorrichtung (9),

zumindest teilweise, einstufige oder mehrstufige Umsetzung des Alkohols ( $\text{HO}-\text{R}_2$ ) mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [ $(\text{R}_1\text{COO})_3$ -Triglycerid] in Gegenwart eines Katalysators und/oder einer Base und gegebenenfalls eines Beschleunigers (Glycerin) in einer Anlage (2) zur Umesterung mit einem Rührkesselreaktor (12) gemäß Anspruch 5, bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C, sowie bei Umgebungsdruck oder einem Druck, der geringfügig höher oder niedriger als der Umgebungsdruck ist,

vollständige oder nahezu vollständige, einstufige oder mehrstufige Umsetzung des Alkohols ( $\text{HO}-\text{R}_2$ ) mit dem umzuesternden Fettsäure-Triglycerid [ $(\text{R}_1\text{COO})_3$ -Triglycerid] in Gegenwart eines Katalysators und/oder einer Base und gegebenenfalls eines Beschleunigers (Glycerin) in einer Anlage (2) zur Umesterung mit einem oder mehreren Schrägrohrreaktoren (5) gemäß den Ansprüchen 6, 7, 8 oder 9 bei einer Strömungsgeschwindigkeit im Einlaßbereich des Schrägrohrreaktors (5) im Bereich von 0,01 m pro Sekunde bis 0,8 m pro Sekunde, vorzugsweise im Bereich von 0,02 m pro Sekunde bis 0,5 m pro Sekunde, insbesondere im Bereich von 0,03 m pro Sekunde bis 0,4 m pro Sekunde sowie bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 30°C bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C und einem Druck, welcher im wesentlichen dem Umgebungsdruck entspricht oder geringfügig höher oder niedriger als dieser ist, und stromabwärts hiervon

eine Auswaschung der Reaktionsmischung und Abtrennung von Seifen und/oder Verunreinigungen und/oder Begleitstoffen und/oder nicht umgesetztem Alkohol in einer Anordnung (3) zur Auswaschung gemäß Anspruch 10, welche einen oder mehrere Separatoren (23) umfaßt, die gegebenenfalls in Gegenstrom oder Gleichstrom wassergespült oder mit einem anderen flüssigen und/oder gasförmigen Medium gespült sind, und stromabwärts hiervon  
5 eine Trocknung und Feinreinigung der vollständig oder nahezu vollständig umgeesterten Reaktionsmischung in einer Anlage (4) zur Trocknung und Feinreinigung gemäß Anspruch 11, durch Destillation in einer Destilliervorrichtung (24) zur Abtrennung des in dem oder den Separatoren (23) zugesetzten Wassers oder des dort zugesetzten anderen flüssigen Mediums sowie von überschüssigem Alkohol ( $\text{HO-R}_2$ ) sowie gegebenenfalls durch einen oder mehrere der Destilliervorrichtung (24) zur Abtrennung von Glycerin und/oder Begleitstoffen und/oder Verunreinigungen nachgeschaltete Separatoren (23) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere stromabwärtige Filter (25).

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

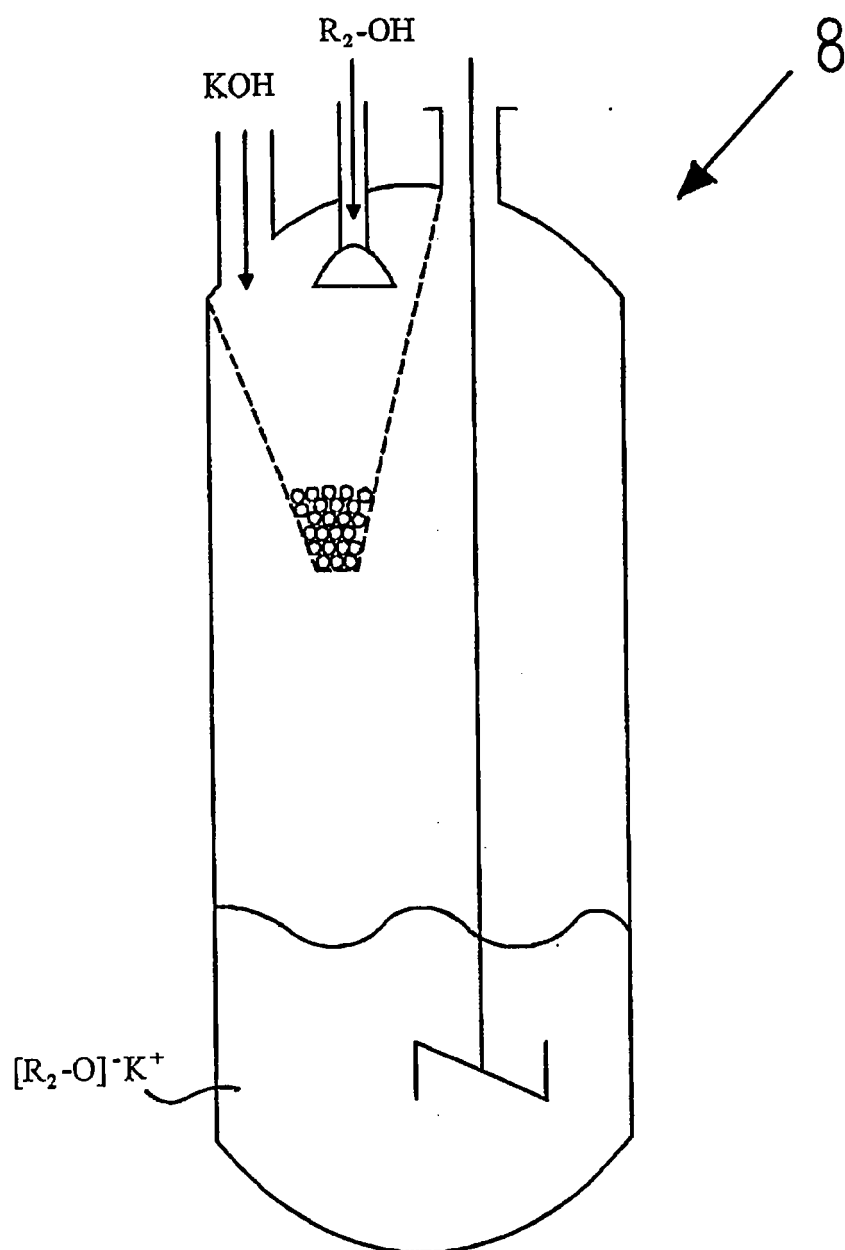
50

55

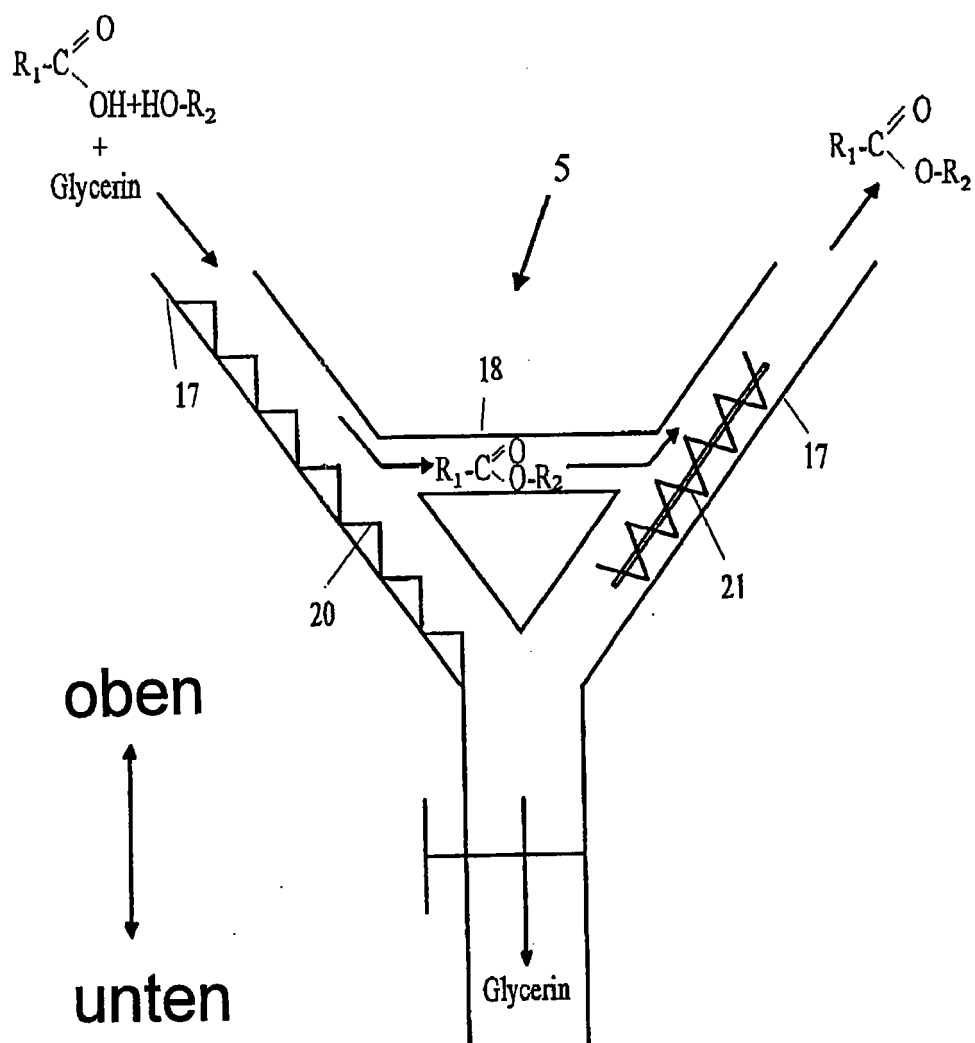
60

65

Figur 1

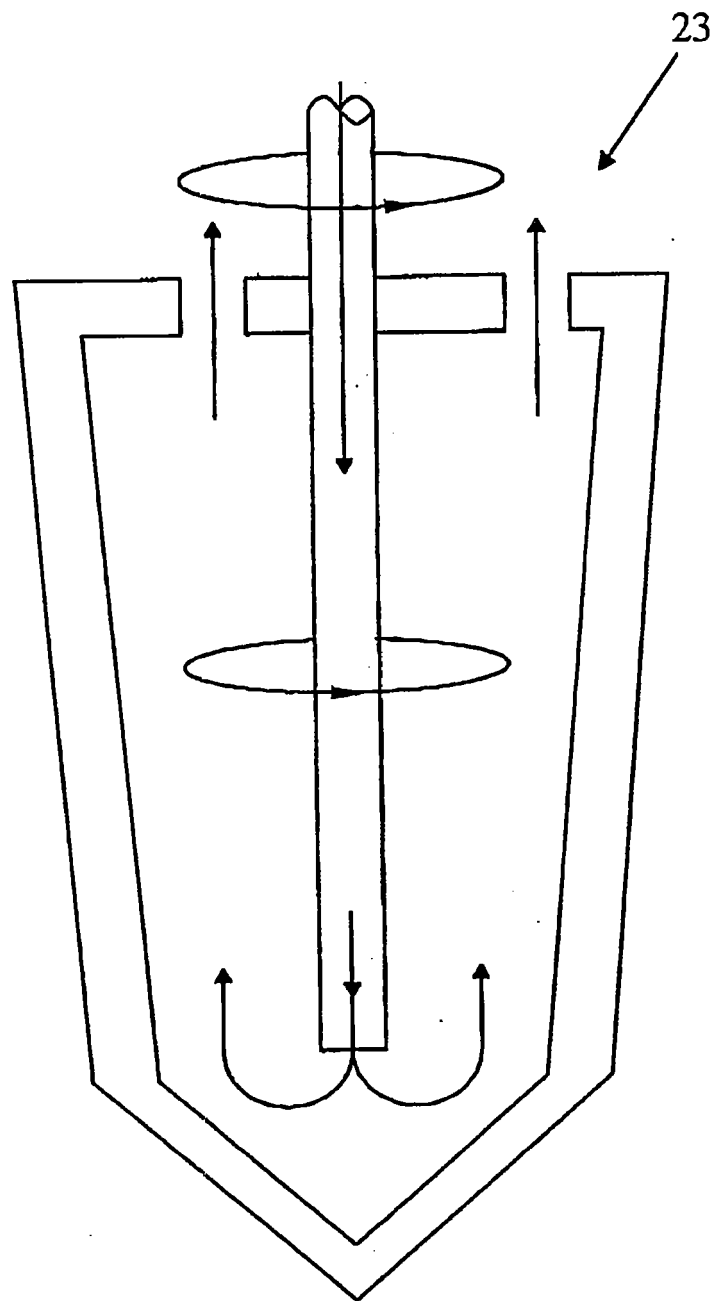


Figur 2





Figur 3



Figur 4

